JUSTUS LIEBIG'S

ANNALEN

DER

C H E M I E.

HERAUSGEGEBEN

VON

O. WALLACH, C. GRAEBE, TH. ZINCKE,
R. WILLSTÄTTER UND H. WIELAND.

BAND **433.**

PRINCETON
UNIVERSITY
LIBRARY

1 9 2 3

VERLAG CHEMIE, G. m. b. H. LEIPZIG u. BERLIN
Printed in Germany

Digitized by Google

PURDUE
UNIVERSITY
LIBRARY

Digitized by Google

Inhalt des 433. Bandes.

	Seite
Fromm, E. Abkömmlinge von Thio-semicarbaziden und Hydrazo-dithiodicarbonamiden	1
Willstätter, Richard, und Hugo Heiss, Über die Konstitution des Purpurogallins	17
Wegscheider, Rudolf, und Noe L. Müller, Über Abkömmlinge der Nitro-opiansäure	33
Kaufler, Felix, Über die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Trichloräthylen	48
Feist, Franz, Ein Kondensationsprodukt aus vier Acetessigestermolekülen, α (1,3 Dimethyl-2-carboxy-phenyl)-β-methyl-glutaconsäure	51
Biltz, Heinrich, und Hans Paetzold, Neue Untersuchungen mit Diazomethan; zugleich ein Beitrag zur Kenntnis des Alloxantins	64
Philippi, Ernst, und Reinhard Seka, Studie über 1,2-Diaminopropanol und seine Derivate	88
Schlenk, W., und Ottilie Blum, Über die Konstitution des Indophenins	95
Faltis, Franz, und Hermann Wagner, Über 3,4-Dimethyl-cyclopentan-1-on	103
Kirpal, Alfred, und Ewald Reiter, Zur Strukturfrage der Apophyllensäure	112
Herzog, R. O., und W. Bergenthun, Studien an konzentrierten Salzlösungen	117
Zeisel, S., und M. Neuwirth, Über α-Vinyl-Crotonaldehyd und vermutlichen Sorbinaldehyd aus Äthanal	121
Späth, Ernst, und Erich Mosettig, Zur Konstitution des Corydalins	138
Sachs, Georg, Über organische Quecksilber-Mercaptide	154
Scholl, Roland, und Carl Tänzer, Über amphi-Isopyranthron und seine Beziehungen zum Pyranthron	163
Feigl, F., und H. Rubinstein, Beiträge zur Kenntnis der Komplexverbindungen des Cobalts mit Dimethylglyoxim	183
Pollak, J., und O. Lustig, Über die Konstitution der m-Xyloldisulfochloride	191
Hönigschmid, O., und E. Zintl, Revision des Atomgewichts des Broms durch vollständige Synthese des Bromsilbers	201
Freudenberg, Karl, Studien über Acetylbestimmung und Methylierung	230
Kauffmann, Hugo, Über die Wirkungsweise der Auxochrome	237
Fränkel, Sigmund, und Guido Gruber, Einwirkung von Grignardschem Reagens auf Cocain. Tropyldimethylcarbinol	241
Weltzien, Wilhelm, Fritz Micheel und Kurt Hess, Die Halochromie-erscheinungen bei Phenyläthinylcarbinolen	247
Wieland, Heinrich, und Ernst Koralek, Einige Bemerkungen zur Konstitution des Morphins	267

63741

Digitized by Google

Seite
Kailan, Anton, Die Einwirkung der durchdringenden Radiumstrahlen auf Kaffein 272
Windaus, A., und A. Bohne, Über Hyo-glyko-desoxy-cholsäure und über Hyo-desoxy-cholsäure 278
Kärrer, P., Rosa Widmer und Max Staub, Über türkisches Tannin. III. Mitteilung über Gerbstoffe. 288
Kohn, Moritz, und Leon Benczer, Äthylen- und Trimethylenäther des Hydrochinons. 305
Franke, Adolf, und Theodor Köhler, Über das Verhalten einiger Homologen des Acetons gegen alkalische Kondensationsmittel . . 314
Meyer, Hans, Zur Kenntnis der aromatischen Sulfosäuren und Sulfone 327
Klemenc, Alfons, Das kinetische Verhalten der Mischungen isomerer Nitrophenole bei der Reduktion mit Zinnchlorür 351

Alphabetisches Autorenregister.

Benczer, L. siehe Kohn.
Bergenthun, W. siehe Herzog.
Biltz, H. und H. Paetzold 64.
Blum, O. siehe Schlenk.
Bohne, A. siehe Windaus.
Faltis, F. und H. Wagner 103.
Feigl, F. und H. Rubinstein 183.
Feist, F. 51.
Franke, A. und Th. Köhler 314.
Fränkel, S. und G. Gruber 241.
Freudenberg, K. 230.
Fromm, E. 1.
Gruber, G. siehe Fränkel.
Heiss, H. siehe R. Willstätter.
Hess, K. siehe Weltzien.
Hönigschmid O. und E. Zintl 201.
Kailan, A. 272.
Karrer, P., R. Widmer und M. Staub 288.
Kauffmann, H. 237.
Kaufler, F. 48.
Kirpal, A. und E. Reiter 112.
Klemenc, A. 351.
Köhler, Th. siehe Franke.
Kohn, M. und L. Benczer 305.
Koralek, E. siehe Wieland.
Lustig, O. siehe Pollak.
Meyer, H. 327.
Micheel, F. siehe Weltzien.
Mosettig, E. siehe Späth.
Müller, Noe L. siehe Wegscheider.
Neuwirth, M. siehe Zeisel.
Paetzold, H. siehe Biltz.
Philippi, E. und R. Seka 88.
Pollak, J. und O. Lustig 191.
Reiter, E. siehe Kirpal.
Rubinstein, H. siehe Feigl.
Sachs, G. 154.
Schlenk, W. und O. Blum 95.
Scholl, R. und C. Tänzer 163.
Seka, R. siehe Philippi.
Späth, E. und E. Mosettig 138.
Staub, M. siehe Karrer.
Tänzer, C. siehe Scholl.
Wagner, H. siehe Faltis.
Wegscheider, R., und Noe L. Müller, 33.
Weltzien, W., F. Micheel und Kurt Hess 247.
Widmer, R. siehe Karrer.
Wieland, H., und E. Koralek 267.
Willstätter, R., und H. Heiss 17.
Windaus, A., und A. Bohne 278.
Zeisel, S. und M. Neuwirth 121.
Zintl, E. siehe Hönigschmid.

Digitized by Google

JUSTUS LIEBIG'S
ANNALEN DER CHEMIE.

433. Band.

Der Inhalt dieses Bandes ist Josef Herzig (geb. 25. Sept. 1853) zum Fest des 70. Geburtstages von Schülern, Freunden und Verehrern gewidmet.

Abkömmlinge von Thio-semicarbaziden und Hydrazo-dithio-dicarbonamiden;

von *E. Fromm.*

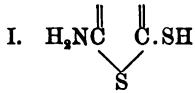
(Nach Arbeiten von *E. Layer* und *K. Nerz.*)

[Aus dem Universitätslaboratorium für medizinische Chemie zu Wien.]

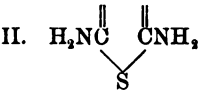
(Eingelaufen am 30. März 1923.)

Bildung von Triazolen und Thiodiazolen.

Freund, Imgart und Wischewiansky[1]) haben gezeigt, daß das Hydrazo-dithio-dicarbonamid beim Erhitzen mit starker Salzsäure Ammoniak und Schwefelwasserstoff abspaltet. Die Stoffe, welche dabei entstehen, haben sie irrtümlich für Triazolabkömmlinge angesehen. Busch, Schmidt und Lotz[2]) und später Fromm, Briegleb und Föhrenbach[3]) haben erwiesen, daß diese Kondensationsprodukte Abkömmlinge des Thiodiazols sind; bei der Reaktion von starker Salzsäure auf Hydrazo-dithio-dicarbonamid entsteht 3-5-Thioamino-4-1-2-thiodiazol I als Hauptprodukt und 3-5-Diamino-4-1-2-thiodiazol II nur als Nebenprodukt.



I.



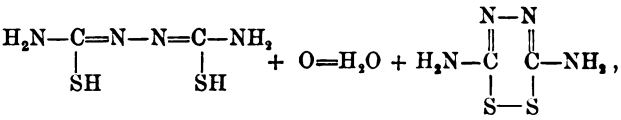
II.

Eine bessere Ausbeute dieses Diamins zu erhalten, mußte auf folgendem Wege gelingen: Das Hydrazo-dithio-dicarbonamid

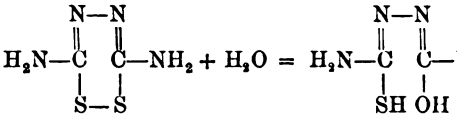
[1]) B. **26**, 2877 (1893); **28**, 948 (1895).
[2]) B. **46**, 2240 (1913); J. pr. **90**, 257 (1914). [3]) A. **426**, 321 (1921).

Digitized by Google

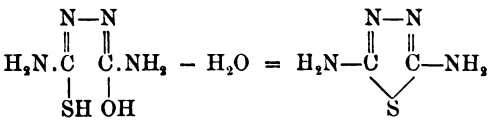
mußte sich in seiner tautomeren Thioenolform zu einem Disulfid oxydieren lassen:



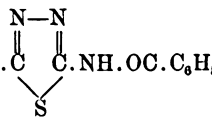
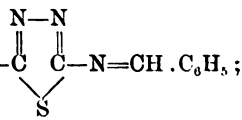
welches als Disulfid mit benachbarten Doppelbindungen hydrolytisch unter Abspaltung von Schwefel zerfallen mußte.

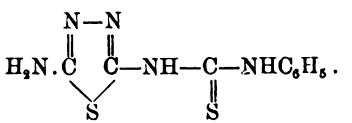


Das Zerfallsprodukt endlich konnte Wasser abspalten und in das Diamino-Thiodiazol übergehen.



In der Tat verläuft auch die Reaktion im Sinne dieser drei Gleichungen, gleichviel, ob man mit Wasserstoffsuperoxyd, Jod oder Eisenchlorid oxydiert, nur ist es in keinem Falle gelungen, die Zwischenprodukte festzuhalten. In allen Fällen scheidet sich *sofort* Schwefel ab, und es entsteht in guter Ausbeute das gewünschte Diamin, welches mit Benzoylchlorid das Dibenzoat III, mit Essigsäureanhydrid die entsprechende Diazetylverbindung, mit Benzaldehyd eine Monobenzalverbindung IV und mit Phenylsenföl einen Monophenylsulfoharnstoff V liefert.

III.  ; IV.  ;

V.  .

Alle diese Reaktionen stehen im Einklang mit der Formel II des Diaminothiodiazols. Hector[1]), welcher irrtümlich glaubte,

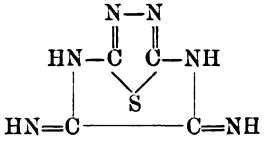
[1]) B. **22**, 1177 (1889); **25**, 1578 (1892).

Digitized by Google

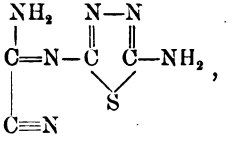
ein Diaminothiodiazol in Händen zu haben, hat darauf Cyangas einwirken lassen.

In der Tat wirken Cyangas und echtes Diaminothiodiazol II aufeinander ein; dem dabei entstehenden Stoff kann man aber nicht wohl die Formel VI von Hector zuerteilen, denn sie würde nicht erklären, daß das neue Produkt mit Benzaldehyd ein Dibenzalderivat liefert.

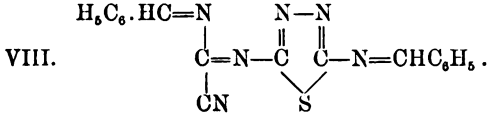
Vielleicht erklärt Formel VII des Cyanderivates die Bildung des Dibenzalderivates VIII:



VI.



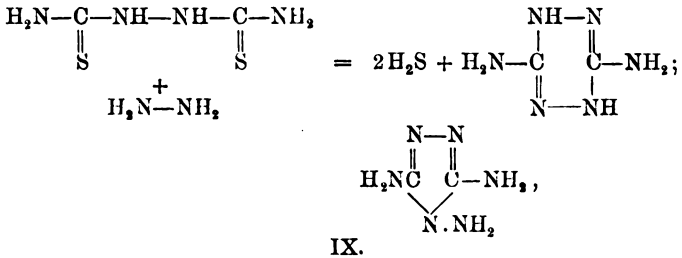
VII.



VIII.

Allgemein wirken Hydrazine auf Thioharnstoffe lebhaft ein unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff, Ammoniak oder Aminen. Vgl. Busch und Bauer[1]), R. von Walther[2]), Fromm und Kayser[3]), Fromm und Baumhauer[4]).

Analog zu diesen Reaktionen könnte aus Hydrazo-dithio-dicarbonamid durch Hydrazinhydrat Schwefelwasserstoff oder Ammoniak oder beides abgespalten werden. Wurden aus Hydrazo-dithio-dicarbonamid und Hydrazinhydrat 2 Äquivalente Schwefelwasserstoff abgespalten, so sollte ein Diaminotetrazin nach der Gleichung



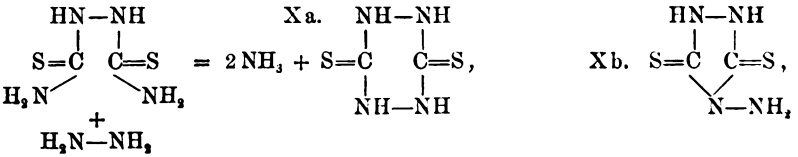
IX.

[1]) B. **32**, 2816 (1899); **33**, 1058 (1900).
[2]) Chemikerzeitung II, 1725 (1906).
[3]) A. **426**, 326 (1921). [4]) A. **361**, 337 (1908).

Digitized by Google

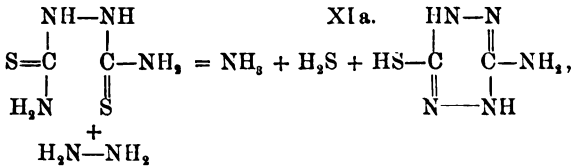
entstehen. Einen solchen Stoff haben Pellizzari und Cantoni[1]) aus Bromcyan und Hydrazin erhalten. Stollé[2]) und später Pellizzari selbst nehmen in neuerer Zeit an, daß diesem Stoff nicht die Formel eines Tetrazins, sondern eines Triazols (IX) zukomme, welches nach der Gleichung aus Hydrazodithio-dicarbonamid und Hydrazinhydrat entstehen könnte.

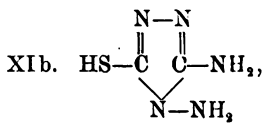
Wenn aus Hydrazo-dithio-dicarbonamid und Hydrazinhydrat zweimal Ammoniak abgespalten wird, so sollte ein Dithiotetrazin entstehen.



ein Stoff, den Purgotti und Vigano[3]) aus den in der Gleichung genannten Komponenten in stark verdünnter alkoholischer Lösung erhalten. Auch hier ist nach der Annahme von Stollé nicht ein Tetrazinderivat (Xa), sondern ein Triazolabkömmling (Xb) entstanden.

Wenn endlich Schwefelwasserstoff und Ammoniak gleichzeitig abgespalten werden, so mußten Thioamidotetrazin (XIa)





oder nach Stollés Ansicht Diamidothiotriazol (XIb) entstehen. Ein Stoff von dieser Zusammensetzung entstand nun, wenn man eine 10prozentige wäßrige Hydrazinhydratlösung auf Hydrazodithio-dicarbonamid einwirken ließ, so daß nunmehr alle drei Möglichkeiten der Abspaltung und Ringschlüsse verwirklicht sind. Der neue Stoff liefert ein Benzal-derivat, welchem die

[1]) Gazz. 35, I, 291 (1905). [2]) J. pr. 75, 423 (1907).
[3]) Gazz. 31, II, 550 (1901).

Digitized by Google

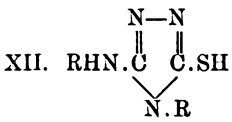
der Formel XIa oder XIb entsprechende Struktur zukommen kann. Das Benzalderivat läßt sich, da es ein Merkaptan ist, zu einem Disulfid oxydieren. Auch das Ausgangsmaterial ist ein Merkaptan und liefert infolgedessen mit Benzylchlorid und Natronlauge ein Thiobenzylderivat, von welchem sich je ein Monobenzoyl- und Monoacetylderivat ableiten.

Die Untersuchung der entsprechenden Verbindungen, welche sich von unsymmetrisch substituierten Hydrazo-dithio-dicarbonamiden ableiten, muß die Entscheidung zwischen diesen beiden Formeln bringen.

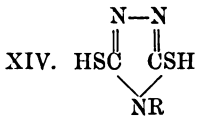
Die Untersuchungen der Ringschlüsse in der Muttersubstanz leiden naturgemäß darunter, daß die Ausbeuten relativ gering, die Substanzen relativ leicht in Wasser löslich und infolgedessen schwerer krystallisierbar sind. Bessere Erfolge mußte man erreichen, wenn man statt der Muttersubstanz diarylsubstituierte Stoffe anwendete, und so wurde Diphenylhydrazo-dithio-dicarbonamid in Untersuchung gezogen. Dieser Stoff spaltet bei den verschiedenen Reaktionen entweder Schwefelwasserstoff oder Arylamin ab.

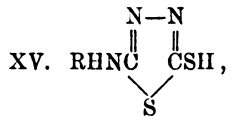
$$R.NH.CS.NHNH.CS.NHR = C_2H_2R_2N_4S + H_2S$$
$$R.NH.CS.NHNH.CS.NHR = C_2H_2RN_3S_2 + H_2NR.$$

Rein formal können dabei die vier folgenden Substanzen entstehen.

XII. 

XIII.

XIV. 

XV. 

von denen XII und XIV Triazole, XIII und XV Thiodiazole, von denen XII metamer XIII, XIV metamer XV sind.

Es hat sich gezeigt, daß bei den verschiedenen Abspaltungen alle vier Stoffe entstehen, darunter sind solche, die schon früher auf anderen Wegen gewonnen und solche, die bisher überhaupt noch nicht gewonnen sind.

Das 4-Phenyl-3-anilido-5-thio-1,2,4-triazol XII ist von Busch und

Digitized by Google

Ulmer[1]) aus einem Abkömmling des Diphenylguanidins gewonnen worden.

Das 3-5-Dianilido-(4-thio-1,2-diazol) XIII haben Freund und Wischewiansky[2]) bereits in Händen gehabt, aber irrtümlich für ein Triazol gehalten. Busch und Schmidt[3]) haben den gleichen Stoff durch Erhitzen von Diphenylhydrazo-dithio-dicarbonamid gewonnen. Auch das 5-Thio-3-anilido-(4-thio-1,2-diazol) XV haben Freund und Imgart[4]) durch Kochen des Diphenylhydrazo-dithio-dicarbonamids mit konz. Salzsäure erhalten, ebenso Busch durch einfaches Erhitzen der Substanz; der letztere hat erst die richtige Konstitution der Verbindung erkannt.

Hydrazin wirkt auf das di-arylsubstituierte Dithiodicarbonamid nicht in demselben Sinne wie auf das unsubstituierte Material; es wirkt in diesem Falle ganz so, wie alle andern Laugen. Die Wirkung der Laugen aber auf die di-arylsubstituierten Stoffe ist davon abhängig, ob die Lauge kalt oder heiß zur Einwirkung gebracht wird und ob das Reaktionsprodukt mit kalter oder heißer verdünnter Salzsäure ausgefällt wird. In kalter Lauge lösen sich die Diarylhydrazo-dithiodicarbonamide auf und werden durch kalte Säure *unverändert* wieder niedergeschlagen; löst man in heißer Lauge und fällt nach dem Erkalten mit kalter Salzsäure, so spaltet sich Schwefelwasserstoff ab und man erhält 4-Aryl-3-anilido-5-thio-1,2,4-triazol (XII). Fällt man endlich die gekochte alkalische Lösung mit *heißer* Salzsäure, so entsteht neben der ebenerwähnten Verbindung XII auch das bisher unbekannte *4-Aryl-3,5-dithio-1,2,4-triazol* XIV. Merkwürdig und widerspruchsvoll ist die Einwirkung von Säuren auf die Diarylhydrazo-dithio-dicarbonamide; während die Fällung der alkalischen Lösung mit heißer Salzsäure, wie eben gezeigt, zur Verbindung XIV führt, entsteht bei der Einwirkung von Chlorwasserstoffgas auf eine siedende Eisessiglösung *5-Thio-3-anilido-4-thio 1,2-diazol*) XV. Erhitzt man gar die Diarylverbindung mit halbkonzentrierter Schwefelsäure, so wirkt dieses Reagens nicht bloß ringbildend, sondern auch oxydierend, was sich durch das Auftreten von Schwefeldioxyd kundtut, und es entsteht das *Disulfid* des *4-Phenyl-3-anilido-5-thio-(1,2,4-triazols*) XII.

Die Oxydation der Diarylhydrazo-dithio-dicarbonamide verläuft ganz analog der Oxydation der Muttersubstanz; auch hier

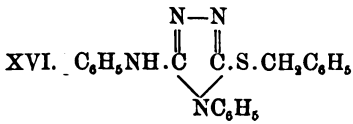
[1]) B. 35, 1710 (1902).
[2]) B. 26, 2880 (1893).
[3]) B. 46, 2240 (1913).
[4]) B. 28, 946 (1895).

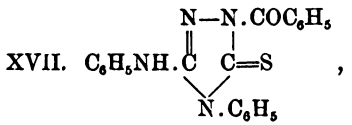
Digitized by Google

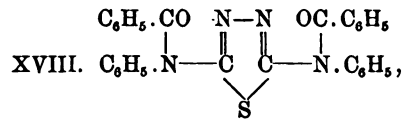
ist es gleichgültig, welches Oxydationsmittel man verwendet; auch hier ist in keinem Falle das Disulfid, welches als Zwischenprodukt entsteht, isoliert worden, sondern es wurde stets sofort Schwefel abgespalten und bildete sich immer sogleich *3,5-Diarylamido-(4-thio-1,2-diazol)* XIII.

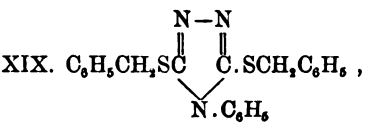
Die Unterscheidung der Stoffe XII—XV hängt im wesentlichen davon ab, ob in ihnen der Schwefel ganz oder teilweise innerhalb oder außerhalb des Ringes sich befindet. Die Schwefelatome außerhalb des Ringes funktionieren als Sulfhydrylgruppen und die Stoffe, die solche enthalten, müssen Mercaptaneigenschaften haben. Der Schwefel innerhalb des Ringes zeigt die Mercaptaneigenschaften *nicht.* Diese Eigenschaften werden nachgewiesen, teils durch Bildung von Bleimercaptiden, teils durch Alkylieren mit Benzylchlorid in alkalischer Lösung, teils durch die Oxydation zu Disulfiden, deren Spaltungsreaktionen ein gewisses besonderes Interesse beanspruchen. Daß Amidogruppen durch Benzoylierung nachgewiesen werden können, versteht sich von selbst.

3-Anilido-5-thio-4-phenyltriazol XII liefert mit Benzylchlorid und Alkali *3-Anilido-5-thiobenzyl-4-phenyltriazol* XVI und nach Schotten-Baumann *1-Benzoyl-3-anilido-5-thio-4-phenyltriazol* XVII. Das *3,5-Dianilido-4-thiodiazol* XIII liefert nach Schotten-Baumann das *3,5-Dibenzoyl-dianilido-4-thiodiazol* XVIII und reagiert mit Natronlauge und Benzylchlorid *nicht.* Das *3,5-Dithio-4-phenyltriazol* XIV, welches leider nur in sehr geringer Ausbeute erhalten wurde, liefert mit Benzylchlorid und Natronlauge das *3,5-Dithiodibenzyl-4-phenyltriazol* XIX. Das *5-Thio-3-anilido-4-thiodiazol* XV kann bei vorsichtigem Behandeln mit Natriumäthylat und Benzylchlorid in das *5-Thiobenzyl-3-anilido-4-thiodiazol* XX übergeführt werden.

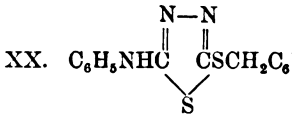
XVI. 

XVII. 

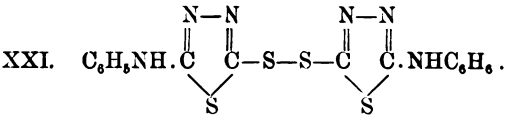
XVIII. 

XIX. 

Digitized by Google

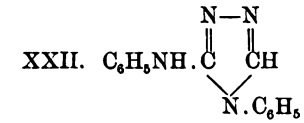


XX. $C_6H_5NHC \begin{matrix} N{=}N \\ \| \quad \| \\ CSCH_2C_6H_5 \end{matrix}$, S

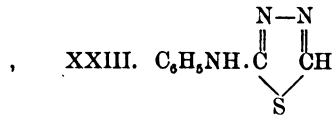


XXI. $C_6H_5NH.C \begin{matrix} N{=}N \\ \| \quad \| \\ C{-}S{-}S{-}C \end{matrix} C.NHC_6H_5$, S S

Bei der Oxydation liefern die Verbindungen XII und XV die entsprechenden *Disulfide*, z. B. XXI. Beide Disulfide unterliegen der Spaltung mit Alkalien, bei welcher ein Teil des Disulfids in das Mercaptan zurückverwandelt, der andere Teil des Disulfids unter Verlust von Schwefeldioxyd in eine schwefelfreie oder schwefelärmere Substanz verwandelt wird. So entstehen *3-Anilido-phenyltriazol* XXII und *3-Anilido-4-thiodiazol* XXIII, Stoffe, auf deren Bildung aus Disulfiden noch zurückzukommen sein wird. Die Verbindung XXII ist übrigens von Busch und Bauer[1]) bereits durch Einwirkung von Ameisensäure auf Aminodiphenylguanidin erhalten worden.



XXII. $C_6H_5NH.C \begin{matrix} N{=}N \\ \| \quad \| \\ CH \end{matrix}$, N.$C_6H_5$



XXIII. $C_6H_5NH.C \begin{matrix} N{=}N \\ \| \quad \| \\ CH \end{matrix}$. S

Abkömmlinge des Hydrazodithiodicarbonamids;

von *E. Layer.*

3-5-Diamino-5-thio-1,2-diazol (II).

In die warme Lösung von 5 g Hydrazo-dithio-dicarbonamid in 100 ccm Wasser gibt man 40 ccm 3-prozentiges Wasserstoffsuperoxyd auf einmal. In diesem Falle ballt sich der ausgeschiedene Schwefel zusammen und läßt sich leicht filtrieren. Das Filtrat wird zur Zerstörung des überschüssigen Wasserstoffsuperoxyds mit Schwefelwasserstoff behandelt, abermals filtriert und eingedampft. Gelbliche Nadeln. Schmelzp. 210°.

0,0973 g Subst.: 40,6 ccm (19°, 751 mm). — 0,1164 g Subst.: 0,2315 g $BaSO_4$.

$C_3H_4N_4S$	Ber. N 48,26	S 27,61
	Gef. „ 48,2	„ 27,3

[1]) B. **33**, 1067 (1900).

Digitized by Google

Wird das Wasserstoffsuperoxyd nicht durch Schwefelwasserstoff zerstört, so wird der Stoff durch einen roten Azokörper verunreinigt, welcher sehr schwer zu entfernen ist.

3,5-Dibenzoylamino-thio-1,2-diazol (III).

Durch Benzoylieren der eben beschriebenen Verbindung nach Schotten-Baumann. Weißes, feinkrystallines Pulver aus Alkohol, das bei 280° noch nicht geschmolzen ist.

0,1043 g Subst.: 0,2273 g CO_2, 0,0373 g H_2O. — 0,0874 g Subst.: 13,45 ccm N (23°, 750 mm). — 0,0993 g Subst.: 0,0709 g $BaSO_4$.

$C_{16}H_{12}O_2N_4S$	Ber. C 59,22	H 3,73	N 17,29	S 9,89
	Gef. „ 59,4	„ 4,0	„ 17,5	„ 9,8.

Diacetyl-3,5-diamino-4-thio-1,2-diazol.

Aus Diaminothiodiazol II und Essigsäureanhydrid. Weißes, feinkrystallines Pulver aus heißem Wasser. Schmelzpunkt über 280°.

0,0975 g Subst.: 24,1 ccm N (20°, 748 mm).

$C_6H_8O_2N_4S$	Ber. N 28,0	Gef. 28,3.

Monobenzal-3,5-Diamino-4-thio-1,2-diazol (IV).

Man kocht Diaminothiodiazol mit Benzaldehyd in 50prozentigen Alkohol und fällt mit Wasser. Hellgelbe Krystalle aus Alkohol oder Benzol. Schmelzp. 218°.

0,1072 g Subst.: 0,2091 g CO_2, 0,0403 g H_2O. — 0,0933 g Subst.: 23,0 ccm N (22°, 741 mm). — 0,1274 g Subst.: 0,1474 g $BaSO_4$.

$C_9H_8N_4S$	Ber. C 52,90	H 3,94	N 27,45	S 15,71
	Gef. „ 53,2	„ 4,3	„ 27,8	„ 15,9.

3,5-Diamino-4-thio-1,2-diazolylphenylthioharnstoff (V).

Zu 1,2 g des Diaminothiodiazols in 20 ccm 50prozentigem Alkohol gibt man 3 g Phenylsenföl in 10 ccm 90prozentigem Alkohol und erhitzt $^1/_2$ Stunde unter Rückfluß. Das beim Erkalten der Lösung auskristallisierende Produkt ist ein Gemenge von Diphenylthioharnstoff und der in der Überschrift genannten Verbindung, welches man durch Natronlauge trennt, in welcher der erstere unlöslich, die letztere löslich ist. Krystalle aus Alkohol, die sich bei 210° bräunen und über 280° schmelzen.

0,1180 g Subst.: 0,1844 g CO 0,0387 g H_2O. — 0,0809 g 19,5 cm N (15°, 740 mm). — 0,1392 g Subst.: 0,2563 g $BaSO_4$.

$C_9H_9N_5S_2$	Ber. C 42,99	H 3,61	N 27,88	S 25,52
	Gef. „ 42,6	„ 3,7	„ 27,8	„ 25,3.

Wie andere Sulfoharnstoffe zerfällt auch dieser beim Kochen mit Essigsäureanhydrid in ein Senföl und ein substituiertes Essigsäureamid.

Digitized by Google

Im vorliegenden Falle entsteht Phenylsenföl und das oben beschriebene *Diacetyldiaminothiodiazol.*

0,1095 g Subst.: 0,1459 g CO_2, 0,0433 g H_2O. — 0,1052 g 25,4 ccm N (13°, 750 mm). — 0,1107 g Subst.: 0,1314 g $BaSO_4$.

$C_9H_8O_2N_4S$	Ber. C 35,97	H 4,03	N 28,00	S 16,01
	Gef. „ 36,3	„ 4,4	„ 28,4	„ 16,3.

Dicyan-3,5-diamino-4-thio-1,2-diazol (VII).

In eine warme Lösung von Diaminothiodiazol in 50prozentigem Alkohol leitet man Cyangas ein. Die Lösung wird rotbraun und scheidet, besonders beim Erkalten, rotbraune, feine Kryställchen ab. Leicht löslich in Alkali; umzukrystallisieren aus 50prozentigem Alkohol, beginnt sich bei 200° schwarz zu färben und ist bei 280° noch nicht geschmolzen.

0,0886 g Subst.: 38,2 ccm N (21°, 750 mm).

$C_4H_4N_6S$	Ber. N 49,99	Gef. 49,4.

Dibenzaldicyan-3,5-diamino-4-thio-1,2-diazol (VIII).

Man löst den eben beschriebenen Stoff in Benzaldehyd durch Erwärmen auf. Beim Erkalten schwarze, breiartige Masse, die durch Auskochen mit Alkohol gereinigt wird. Schwarzbraunes bis schwarzes amorphes Pulver.

0,1160 g Subst.: 24,4 ccm N (18°, 743 mm). — 0,1360 g Subst.: 0,0944 g $BaSO_4$.

$C_{18}H_{12}N_6S$	Ber. N 24,42	S 9,31
	Gef. „ 24,1	„ 9,5.

1-Thio-4-amino-2,3,5,6-tetrazin oder
3,4-Diamino-5-thio-1,2,4-triazol (XIa oder b).

Bei der Einwirkung von konz. Hydrazinhydrat auf Hydrazodithio-dicarbonamid entsteht unter Entwicklung von Ammoniak und Schwefelwasserstoff ein Gemenge, dessen Trennung bisher noch nicht geglückt ist. Kocht man dagegen Hydrazodithiodicarbonamid in 80 ccm 10prozentigem Hydrazinhydrat am Rückfluß, so entwickeln sich lebhaft Schwefelwasserstoff und Ammoniak und es scheiden sich geringe Mengen von Schwefel ab. Man filtriert ab und säuert an, wobei der in der Überschrift genannte Stoff ausfällt. Nadelförmige gelbliche Kryställchen aus heißem Wasser vom Schmelzp. 217°, welche sich in Natronlauge lösen und durch Säuren ausgefällt werden können.

Digitized by Google

0,1030 g Subst.: 48,4 ccm N (21°, 746 mm). — 0,1198 g Subst.: 0,2157 g $BaSO_4$.

$C_2H_5N_5S$	Ber. N 53,41	S 24,45
	Gef. „ 53,6	„ 24,7.

3-Thiobenzyl-4,5-diamino-1,2,4-triazol.[1])

Zu 2 g der vorhergehenden Substanz in konz. Natronlauge (1 g Natriumhydroxyd auf 3 g Wasser) gibt man 2 g Benzylchlorid und 10 g Alkohol und erwärmt $^1/_4$ Stunde unter Rückfluß. Ausbeute fast quantitativ. Weiße Blätter aus Alkohol. Schmelzp. 220°. Löslich in heißem Wasser, unlöslich in Natronlauge.

0,1208 g Subst.: 0,2179 g CO_2, 0,0583 g H_2O. — 0,1249 g Subst.: 35,0 ccm N (22°, 743 mm). — 0,1130 g Subst.: 0,1216 g $BaSO_4$.

$C_9H_{11}N_5S$	Ber. C 48,83	H 5,01	N 31,67	S 14,49
	Gef. „ 49,2	„ 5,4	„ 31,7	„ 14,7.

3-Thiobenzyl-benzoyl-2,5-diamino-1,2,4-triazol.[1])

Aus der vorhergehenden Substanz nach Schotten-Baumann. Fein krystallines, weißes Pulver aus Alkohol. Schmelzp. 198°.

0,1319 g Subst.: 25,5 ccm N (24°, 748 mm).

$C_{16}H_{15}N_5OS$	Ber. N 21,54	Gef. 21,9.

3-Thiobenzyl-acetyl-2,5-diamino-1,2,4-triazol.[1])

Aus Thiobenzyldiaminotetrazin durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid. Weißes, amorphes Pulver. Schmelzp. 198—200°. Wenig löslich in heißem Wasser, unlöslich in Alkohol.

0,1358 g Subst.: 0,2480 g CO_2, 0,0654 g H_2O. — 0,0705 g Subst.: 17,0 ccm N (27°, 743 mm).

$C_{11}H_{13}N_5OS$	Ber. C 50,15	H 4,98	N 26,61
	Gef. „ 49,8	„ 5,4	„ 26,8.

Acetyl-3-thio-4,5-diamino-1,2,4-triazol.[1])

Aus XIa oder XIb mit Essigsäureanhydrid. Weißes Krystallpulver aus heißem Wasser. Schmelzp. 265°.

0,1165 g Subst.: 42,2 ccm N (24°, 743 mm). — 0,1409 g Subst.: 0,1923 g $BaSO_4$.

$C_4H_7ON_5S$	Ber. N 40,45	S 18,51
	Gef. „ 40,7	„ 18,7.

[1]) oder isomeres Tetrazinderivat.

Digitized by Google

3-Thio-4-Benzalamino-5-amino-1,2,4-triazol.[1])

Man schüttelt eine warme Lösung von XIa oder XIb in heißem Wasser mit Benzaldehyd. Krystalle mit 2 Mol. Wasser aus 50prozentigem Alkohol. Schmelzp. 270°.

0,1312 g Subst.: 0,2020 g CO_2, 0,0622 g H_2O. — 0,0492 g Subst. 11,8 ccm N (21°, 744 mm). — 0,0708 g Subst.: 0,0633 g Ba SO_4.

$C_9H_9N_5S.2H_2O$	Ber. C 42,32	H 5,13	N 27,45	S 12,56
	Gef. „ 42,0	„ 5,3	„ 27,3	„ 12,3.

Der Stoff liefert mit Bleiacetat ein Bleisalz.

4-Benzalamino-5-amino-1,2,4-triazol-3-disulfid.[1])

Aus dem Benzalderivat mit 3prozentigem Wasserstoffsuperoxyd. Gelblichweißes Pulver aus Pyridin durch Wasser. Schmelzp. 265°.

0,0702 g Subst.: 19,4 ccm N (19°, 748 mm).

$C_{18}H_{16}N_{10}S_2$	Ber. N 32,11	Gef. 31,8.

Abkömmlinge des Diphenylhydrazo-dithio-dicarbonamids;

von *K. Nerz.*

4-Phenyl-3-anilido-5-thio-1,2,4-triazol (XII).

a) Darstellung mit Hydrazin. 4 g Diphenylhydrazo-dithio-dicarbonamid werden mit 80 g 10prozentigem Hydrazinhydrat 1 Stunde lang am Rückfluß erhitzt. Von etwas Ungelöstem wird abfiltriert und im Filtrat das Triazol mit verdünnter Essigsäure gefällt. Aus Alkohol. Schmelzp. 207°.

0,1206 g Subst.: 23,5 ccm N (21°, 698 mm). — 0,9864 g Subst.: 0,0869 g $BaSO_4$.

$C_{14}H_{12}N_4S$	Ber. N 20,9	S 12,0
	Gef. „ 20,8	„ 12,1.

Denselben Stoff erhält man durch mehrtägiges Stehenlassen von 3 g Diphenylhydrazo-dithio-dicarbonamid mit konz. Hydrazinhydrat.

b) Darstellung mit Lauge. Diphenylhydrazo-dithio-dicarbonamid wird in heißer, verdünnter Natronlauge gelöst und mit heißer, verdünnter Salzsäure angesäuert. Weiße Prismen aus Alkohol. Schmelzp. 207°.

0,1056 g Subst.: 0,2415 g CO_2, 0,0434 g H_2O. — 0,1425 g Subst.: 28,5 ccm N (19°, 673 mm). — 0,1260 g Subst.: 0,119 g $BaSO_4$.

$C_{14}H_{12}N_4S$	Ber. C 62,6	H 4,5	N 20,9	S 12,0
	Gef. „ 62,4	„ 4,6	„ 20,7	„ 12,2.

[1]) oder isomeres Tetrazinderivat.

Digitized by Google

4-Phenyl-3-anilido-5-thio-1,2,4-triazol-benzoat (XVII).

Aus dem oben genannten Stoff durch Benzoylieren nach Schotten-Baumann. Aus Alkohol Schmelzp. 187°.

0,096 g Subst.: 0,2380 g CO_2, 0,0369 g H_2O. — 0,0792 g Subst.: 10,7 ccm N (23°, 735 mm). — 0,0550 g Subst.: 0,0354 g $BaSO_4$.

$C_{21}H_{16}N_4SO$	Ber. C 67,7	H 4,3	N 15,1	S 8,6
	Gef. „ 67,6	„ 4,3	„ 15,0	„ 8,8.

4-Phenyl-3-anilido-5-thiobenzyl-1,2,4-triazol (XVI).

Die berechnete Menge Ätznatron wird in möglichst wenig Wasser gelöst, Alkohol hinzugefügt und darin das Triazol XII in der Kälte gelöst, dann ein Überschuß von Benzylchlorid hinzugefügt. Aus Alkohol Schmelzp. 154°.

0,1168 g Subst.: 0,3024 g CO_2, 0,0510 g H_2O. — 0,1482 g Subst.: 20,8 ccm N (20°, 714 mm). — 0,1308 g Subst.: 0,0857 g $BaSO_4$.

$C_{21}H_{18}N_4S$	Ber. C 70,4	H 5,1	N 15,6	S 8,9
	Gef. „ 70,6	„ 5,0	„ 15,4	„ 9,0.

4-Phenyl-3-anilido-5-thio-1,2,4-triazol-disulfid.

a) Darstellung mit Wasserstoffsuperoxyd. 2 g von Stoff XII werden in alkoholischer Lösung gelinde erwärmt und mit 3-prozentigem Wasserstoffsuperoxyd im Überschuß tropfenweise versetzt. Ausbeute nahezu quantitativ; Schmelzpunkt unscharf.

0,1058 g Subst.: 0,2448 g CO_2, 0,0379 g H_2O. — 0,1228 g Subst.: 23,6 ccm N (16°, 702 mm). — 0,0894 Subst.: 0,0788 g $BaSO_4$.

$C_{28}H_{22}N_8S_2$	Ber. C 62,9	H 4,2	N 21,0	S 12,0
	Gef. „ 63,1	„ 4,0	„ 21,0	„ 12,1.

b) Darstellung mit Eisenchlorid. Zu einer alkoholischen, mit Salzsäure schwach angesäuerten Lösung von Triazol XII wird unter Erhitzen am Rückfluß tropfenweise konz. alkoholische Eisenchloridlösung hinzugefügt. Sobald auf Zusatz von Eisenchlorid die Lösung nicht mehr heller wird, läßt man erkalten, fällt mit Wasser, kocht, um das Filtrieren zu erleichtern, noch einmal auf und filtriert in der Kälte ab. Ausbeute nahezu quantitativ; gelbes, amorphes Pulver.

0,1202 g Subst.: 0,2763 g CO_2, 0,0472 g H_2O. — 0,1386 g Subst.: 27,2 ccm N (22°, 698 mm). — 0,1104 g Subst.: 0,0972 g $BaSO_4$.

$C_{28}H_{22}N_8S_2$	Ber. C 62,9	H 4,2	N 21,0	S 12,0
	Gef. „ 62,7	„ 4,4	„ 20,9	„ 12,1.

c) Darstellung mit 50prozentiger Schwefelsäure. 15 g Diphenylhydrazo-dithio-dicarbonamid werden mit 120 ccm 50prozentiger kalter Schwefelsuräe versetzt, gelinde 5 Minuten erwärmt und das Ganze in kaltes

Digitized by Google

Wasser gegossen. Wird aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Schmelzpunkt unscharf.

0,0981 g Subst.: 0,2266 g CO_2, 0,0385 g H_2O. — 0,0930 g Subst.: 17,1 ccm N (22°, 742 mm). — 0,1286 g Subst.: 0,1124 g $BaSO_4$.

$C_{28}H_{22}N_8S_2$	Ber. C 62,9	H 4,2	N 21,0	S 12,0
	Gef. „ 63,0	„ 4,4	„ 20,8	„ 12,0.

4-Phenyl-3-anilido-5-thio-1,2,4-triazolbisulfidacetat.

Das Disulfid wird in möglichst wenig Eisessig längere Zeit gekocht. Citronengelbe Krystalle mit 1 Mol. Krystallwasser. Schmelzp. 214°.

0,1710 g Subst.: 0,3673 g CO_2, 0,0723 g H_2O. — 0,1703 g Subst.: 26,8 ccm N (17°, 741 mm). — 0,1184 g Subst.: 0,0925 g $BaSO_4$.

$C_{30}H_{28}N_8S_2O_3$	Ber. C 58,8	H 4,6	N 18,3	S 10,5
	Gef. „ 58,6	„ 4,7	„ 18,1	„ 10,7.

4-Phenyl-3-anilido-1,2,4-triazol (XXII).

Das eben beschriebene Disulfid wird mit alkoholischer Natronlauge erwärmt und nach dem Erkalten mit verdünnter Salzsäure angesäuert, wobei Triazol XII ausfällt; davon wird abfiltriert, das Filtrat vorsichtig eingeengt und kalt mit festem Ätzkali alkalisch gemacht. Wird aus wäßrigem Alkohol umkrystallisiert. Schmelzp. 216°.

0,0828 g Subst.: 0,2158 g CO_2, 0,0392 g H_2O. — 0,1284 g Subst.: 26,8 ccm N (21°, 736 mm).

$C_{14}H_{12}N_4$	Ber. C 71,2	H 5,2	N 23,7
	Gef. „ 71,1	„ 5,3	„ 23,5.

3,5-Dianilido-4-thio-1,2-diazol (XIII).

a) Darstellung mit Phenylhydrazin. 1 g Diphenylhydrazo-dithio-dicarbonamid wird mit einer Lösung von 6 g Phenylhydrazin in 30 ccm 96prozentigem Alkohol längere Zeit unter Rückfluß gekocht. Aus Eisessig; Schmelzp. 243°.

b) Darstellung mit Eisenchlorid. 30 g Diphenylhydrazo-dithio-dicarbonamid werden mit 45 g Eisenchlorid und 300 ccm Alkohol, sowie einem Tropfen verdünnter Salzsäure 1 Stunde lang unter Rückfluß erhitzt. Von Schwefel, der sich beim Erkalten in einer Kältemischung abscheidet, wird abfiltriert und das Filtrat eingeengt.

c) Darstellung mit Jod. Zu 5 g Diphenylhydrazo-dithio-dicarbonamid in 50 ccm Alkohol wird unter Erhitzung

Digitized by Google

am Rückfluß tropfenweise bis zur bleibenden Gelbfärbung Jodlösung hinzugefügt. Nach dem Erkalten wird vom ausgeschiedenen Schwefel abfiltriert und das Diazol mit Wasser gefällt.

d) Darstellung mit Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung. 3 g Diphenylhydrazo-dithio-dicarbonamid werden in kalter, verdünnter Natronlauge gelöst und mit 3-prozentigem Wasserstoffsuperoxyd gelinde erwärmt. Vom abgeschiedenen Schwefel wird in der Wärme abfiltriert und das Filtrat in einer Kältemischung abgekühlt. Aus Alkohol oder Eisessig. Schmelzp. 243°.

a) 0,1018 g Subst.: 0,2342 g CO_2, 0,0418 g H_2O. — 0,0786 g Subst.: 14,6 ccm N (16°, 738 mm). — 0,0946 g Subst.: 0,0838 g $BaSO_4$.
b) 0,1178 g Subst.: 22,3 ccm N (19°, 714 mm). — 0,0902 g Subst.: 0,0781 g $BaSO_4$.
c) 0,0853 g Subst.: 16,8 ccm N (22°, 698 mm). — 0,1208 g Subst.: 0,1064 g $BaSO_4$.
d) 0,1302 g Subst.: 24,7 ccm N (16°, 702 mm). — 0,1034 g Subst.: 0,0903 g $BaSO_4$.

$C_{14}H_{12}N_4S$	Ber.	C 62,6	H 4,5	N 20,9	S 12,0
	Gef. a)	„ 62,7	„ 4,6	„ 21,0	„ 12,2
	b)	—	—	„ 20,8	„ 11,9
	c)	—	—	„ 20,9	„ 12,1
	d)	—	—	„ 20,7	„ 12,0.

3,5-Dianilido-4-thio-1,2-diazol-dibenzoat (XVIII).

Aus XIII nach Schotten-Baumann. Aus Alkohol. Schmelzp. 198 bis 199°.

0,1480 g Subst.: 15,2 ccm N (20°, 760 mm). — 0,0735 g Subst.: 0,0369 g $BaSO_4$.

$C_{28}H_{20}N_4O_2S$	Ber. N 11,8	S 6,7
	Gef. „ 12,0	„ 6,9.

4-Phenyl-3,5-dithio-1,2,4-triazol (XIV).

Dieser Stoff scheidet sich aus dem Filtrat von der Darstellung b) des Triazols XII mit Lauge nach tagelangem Stehen aus. Löslich in Eisessig, Natronlauge und Alkohol; unlöslich in Wasser, Äther, Benzol und Salzsäure. Aus Eisessig citronengelbe Nadeln. Schmelzp. 230°.

0,0814 g Subst.: 0,1370 g CO_2, 0,0232 g H_2O. — 0,1482 g Subst.: 26,5 ccm N (18°, 721 mm). — 0,1376 g Subst.: 0,3086 g $BaSO_4$.

$C_8H_7N_3S_2$	Ber. C 45,9	H 3,4	N 20,1	S 30,7
	Gef. „ 45,9	„ 3,2	„ 19,9	„ 30,8.

Digitized by Google

4-Phenyl-3,5-dithiobenzyl-1,2,4-triazol (XIX).

In einer Lösung von 0,25 g Natrium in 30 ccm Alkohol wird 1 g Dithiotriazol XIV gelöst und mit 0,75 g Benzylchlorid erwärmt. Es wird filtriert und der Rückstand mit warmem Alkohol, Wasser und nochmals mit Alkohol und Äther gewaschen. Aus Alkohol gelblich weiße Krystalle. Schmelzp. 114°.

0,0914 g Subst.: 0,2281 g CO_2, 0,0408 g H_2O. — 0,1124 g Subst.: 10,9 ccm N (23°, 739 mm). — 0,1622 g Subst.: 0,1978 g $BaSO_4$.

$C_{22}H_{19}N_3S_3$	Ber. C 67,9	H 4,9	N 10,8	S 16,5
	Gef. „ 68,1	„ 5,0	„ 10,9	„ 16,7.

5-Thio-3-anilido-(4-thio-1,2-diazol) (XV).

15 g Diphenylhydrazo-dithio-dicarbonamid und 200 ccm Eisessig werden am Rückflußkühler unter andauerndem Einleiten von Chlorwasserstoffgas ungefähr $^1/_4$ Stunde lang gekocht. Aus Eisessig, Schmelzp. 214°. Ausbeute ungefähr 50 Proz. des angewendeten Ausgangsmaterials.

0,1904 g Subst.: 0,3210 g CO_2, 0,0600 g H_2O. — 0,1517 g Subst.: 26,1 ccm N (14°, 756 mm). — 0,1034 g Subst.: 0.2326 g $BaSO_4$.

$C_8H_7N_3S_2$	Ber. C 45,9	H 3,4	N 20,1	S 30,7
	Gef. ., 46,0	„ 3,5	„ 20,3	„ 30,9.

5-Thiobenzyl-3-anilido-(4-thio-1,2-diazol) (XX).

In einer Lösung von 0,125 g Natrium in 20 ccm Alkohol löst man kalt 1 g Thiodiazol XV und fügt unter Kühlung in einer Kältemischung 0,62 g Benzylchlorid hinzu. Weiße Nadeln aus Alkohol. Schmelzp. 144°. Ausbeute beinahe dem berechneten Werte entsprechend.

0,1246 g Subst.: 0,2759 g CO_2, 0,0512 g H_2O. — 0,0996 g Subst.: 11,7 ccm N (15°, 753 mm). — 0,1460 g Subst.: 0,2292 g $BaSO_4$.

$C_{15}H_{13}N_3S_2$	Ber. C 60,2	H 4,4	N 14,0	S 21,4
	Gef. „ 60,4	„ 4,6	„ 13,8	„ 21,5.

5-Thio-3-anilido-(4 thio-1,2-diazol)-disulfid (XXI).

Eine lauwarme alkoholische Lösung von Thiodiazol XVI wird mit 3-prozentigem Wasserstoffsuperoxyd versetzt. Orangefarbener Niederschlag. Aus heißem Anilin. Schmelzp. 227°.

0,1036 g Subst.: 0,1750 g CO_2, 0,0283 g H_2O. — 0,1274 g Subst.: 21,5 ccm N (12°, 752 mm). — 0,0878 g Subst.: 0,1958 g $BaSO_4$.

$C_{16}H_{12}N_6S_4$	Ber. C 46,2	H 2,9	N 20,2	S 30,8
	Gef. „ 46,1	„ 3,0	„ 20,0	„ 30,6.

Digitized by Google

3-Anilido-(4-thio-1,2-diazol) (XXIII).

Durch Kochen des Disulfids mit alkoholischer Natronlauge und Ansäuern mit verdünnter Salzsäure wird Verbindung XV wiedergewonnen. Davon wird abfiltriert und das Filtrat mit festem Alkali alkalisch gemacht. Aus heißem Alkohol. Schmelzpunkt 170°. Ausbeute 10 Proz. der angewendeten Menge Disulfid.

0,1162 g Subst.: 0,2304 g CO_2, 0,0426 g H_2O. — 0,0384 g Subst.: 8,0 ccm N (20°, 742 mm). — 0,1318 g Subst.: 0,1747 g $BaSO_4$.

$C_8H_7N_3S$	Ber. C 54,2	H 4,0	N 23,7	S 18,1
	Gef. „ 54,1	„ 4,1	„ 23,7	„ 18,2.

Über die Konstitution des Purpurogallins;

von *Richard Willstätter* und *Hugo Heiss*.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Bayerischen Akademie der Wissenschaften in München.]

(Eingelaufen am 9. April 1923.)

Theoretischer Teil.

Das alte Rätsel des Purpurogallins lösen, dem viele Forscher, namentlich A. G. Perkin[1]) sowie J. Herzig[2]), ihre Aufmerksamkeit gewidmet, heißt Bildung und Verhalten dreier Verbindungen erklären:

1. Das aus Pyrogallol auf den verschiedensten Wegen wie zwangsläufig entstehende Oxydationsprodukt entspricht der Formel $C_{11}H_8O_5$ von A. G. Perkin; es enthält 4 Hydroxyle und ein Carbonyl, das mit den üblichen Reaktionen nicht nachweisbar ist.

2. Aus Gallussäure, und nach unseren Versuchen auch aus

[1]) A. G. Perkin und A. B. Steven, Soc. **83**, 192 (1903); A. G. Perkin und F. M. Perkin, Soc. **85**, 243 (1904); A. G. Perkin, P. Ch. S. **21**, 211 (1905); A. G. Perkin und A. B. Steven, Soc. **89**, 802 (1906); A. G. Perkin und F. M. Perkin, Soc. **93**, 1186 (1908); A. G. Perkin, Soc. **101**, 803 (1912), **103**, 650 und zwar S. 661 (1913) und P. Ch. S. **29**, 354 (1913).

[2]) M. **31**, 799 (1910).

Digitized by Google

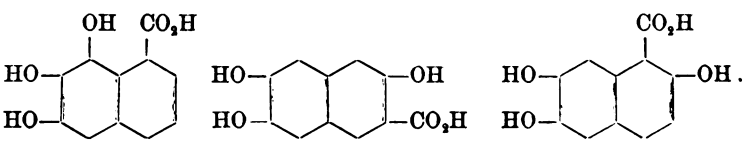
ihrem Ester, entsteht unter Austritt eines Carboxyls die analoge Purpurogallincarbonsäure (und ihr Ester).

3. Beim Erhitzen mit Ätzkali verwandelt sich Purpurogallin nach A. G. Perkin in das isomere Purpurogallon, eine Trioxynaphthalincarbonsäure.

Noch einige weniger bekannte Umstände verdienen für die Lösung dieser Strukturfrage Beachtung. Es sollte auch erklärt werden, daß wir bei der Oxydation des Pyrogallols eine Zwischenstufe von dunkler Farbe auftreten sehen, die an Chinhydrone erinnert. Versetzt man die Lösung von viel Pyrogallol mit etwas Peroxydase und dann vorsichtig mit verdünntem Hydroperoxyd, so wird die Flüssigkeit braunschwarz, dann nach einigen Sekunden, manchmal auch langsamer, erfolgt Aufhellung zu schönem Gelb, und Purpurogallin krystallisiert aus.

Die Purpurogallinausbeute ist als Maß der peroxydatischen Wirkung wichtig geworden.[1]) Für die ersten Zwecke hat diese Methode der quantitativen Enzymbestimmung gute Dienste geleistet. Dann ist es, um peroxydatische Enzyme genauer kennen zu lernen und ihre Mengen zuverlässig zu messen, nötig geworden, die vom Pyrogallol zum Purpurogallin führende, anscheinend komplizierte Reaktion klarzulegen und zu prüfen, ob nicht ihr Verlauf von Begleitstoffen des Enzyms und von den Reaktionsbedingungen in wechselnder Weise beeinflußt wird.

Man neigt heute zu der Auffassung, daß das Purpurogallin ein *Naphthalinderivat* ist. Es liefert ja nach R. Nietzki und Th. Steinmann[2]) bei der Zinkstaubdestillation Naphthalin. Und A. G. Perkin hat das Produkt der merkwürdigen Umwandlung durch Alkali, Purpurogallon, mit Sicherheit als Carbonsäure eines Trioxynaphthalins erklärt[3]), gemäß einer der folgenden Formeln:

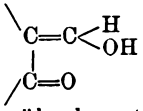


[1]) A. Bach und R. Chodat, B. **37**, 1342 (1904); R. Willstätter und A. Stoll, A. **416**, 21 (1917/18); R. Willstätter, A. **422**, 47 (1920/21); R. Willstätter und A. Pollinger, A. **430**, 269 (1922/23).

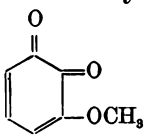
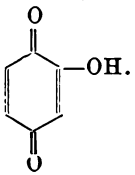
[2]) B. **20**, 1277 (1887).

[3]) Soc. **101**, 803 und zwar S. 813 (1912).

Digitized by Google

Allein die von Perkin in seinen letzten Erörterungen[1]) über Purpurogallin zur Diskussion gestellte Formel eines Naphthalinderivates mit der orthochinoiden Gruppe  trägt der Indifferenz des Carbonyls in den Äthern, überhaupt dem Verhalten des Tri- und Tetramethyläthers zu wenig Rechnung und sie läßt den Verlauf der Oxydation des Pyrogallols in tiefem Dunkel.

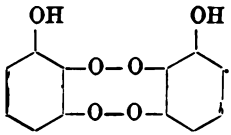
Die erste Phase der Oxydation.

Der erste Schritt ist die Oxydation des Pyrogallols zu seinem Orthochinon, dem 3-Oxy-o-chinon. Es ist lange bekannt[2]), daß man aus dem Monomethyläther des Pyrogallols mit Silberoxyd das o-Chinon  isolieren kann, und dieses tritt in der Tat auch in wäßriger Lösung auf bei Einwirkung von Wasserstoffperoxyd und Peroxydase. Auch das Stellungsisomere, das Oxydationsprodukt des Oxyhydrochinons, ist bekannt; es ist viel stabiler, da es sich parachinoid einstellt:  .

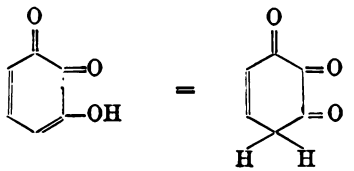
Aus dem Pyrogallol ist eine Verbindung von der Zusammensetzung des Chinons von A. G. Perkin und A. B. Steven[3]) gewonnen worden, zuerst mit Amylnitrit und Eisessig, später[4]) auch mit Benzochinon. Aber es ist klar geworden[5]), daß die Eigenschaften dieses Oxydationsproduktes nicht denen der Orthochinone entsprechen, und die Auffassung ist einleuchtend, daß

[1]) P. Ch. S. **29**, 354 (1913).
[2]) R. Willstätter und F. Müller, B. **44**, 2171 und zwar S. 2179 (1911).
[3]) Soc. **89**, 802 (1906).
[4]) A. G. Perkin, Soc. **103**, 650 und zwar S. 661 (1913).
[5]) R. Willstätter und F. Müller, B. **44**, 2180 (1911); A. G. Perkin, P. Ch. S. **29**, 354 (1913).

Digitized by Google

eine bimolekulare Verbindung vorliegt, wie auch von anderen o-Chinonen Bimere bekannt sind. A. G. Perkin wählt dafür folgenden Ausdruck:  . Diese Verbindung ist imstande, beim Kochen mit Wasser, wenn auch nicht glatt, Purpurogallin zu bilden.

In den Lösungen aber, die neben dem o-Chinon viel Pyrogallol enthalten, stabilisiert sich das Chinon anders, nicht durch Polymerisation am Sauerstoff, sondern, wie Formel und Eigenschaften des Purpurogallins beweisen, durch Kohlenstoff-Kondensation. Um ihren Verlauf zu erklären, kann man das Chinon auch als Triketocyclohexen auffassen:



Der Monomethyläther des Oxychinons, der zu dieser Umlagerung nicht fähig ist, bildet kein Purpurogallin (Dimethyläther), nur zusammen mit Pyrogallol liefert er ein analoges Kondensationsprodukt.

Kondensation von Pyrogallol mit seinem Chinon.

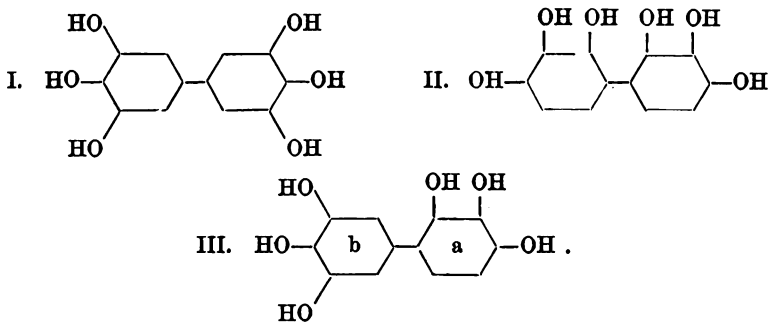
Aus 2 Molekülen des Chinons besteht ein Diphenylderivat, daß zur Hälfte chinoid, zur anderen hydrochinoid und daher von chinhydronartig dunkler Farbe ist. Bei der Verschiedenartigkeit der Verfahren, die zum Purpurogallin und seinen Derivaten führen, ist es nicht von vornherein gewiß, daß die Kondensation immer auf dieselbe Weise stattfindet. Sie kann entweder so erfolgen, daß 2 Mole Chinon einander addieren oder zweitens so, daß an 1 Mol Chinon 1 Mol Pyrogallol addiert wird, worauf natürlich mit demselben Sauerstoffaufwand gleichfalls die Dehydrierungsstufe $C_6H_4O_3$ erreicht wird. Für diese Frage sind im experimentellen Teil angeführte Versuche

Digitized by Google

bemerkenswert, die durch Oxydation eines Gemisches von Pyrogallol mit überschüssigem Pyrogallolmonomethyläther oder durch Behandeln von Pyrogallol mit viel Methoxy-o-chinon zum Monomethyläther des Purpurogallins geführt haben.

Alle Wahrscheinlichkeit spricht für den zweiten Verlauf der Kondensation. Denn man wird für das Kondensationsprodukt zu der Annahme kommen, daß der eine Pyrogallolkern in der Stellung 4, der andere in 5 substituiert ist, während 2 Chinonmoleküle sich gleichartig aneinander lagern würden. Die Addition von Pyrogallol an primär gebildetes Oxy-o-chinon entspricht der kürzlich von R. Pummerer und E. Prell[1]) aufgefundenen allgemeinen Reaktion der p-Benzochinone mit Benzol und seinen Substitutionsprodukten, nur findet sie beim o-Chinon des Pyrogallols viel leichter statt als in den untersuchten Fällen bei den p-Chinonen.

Die wichtigste Frage auf dem Wege zum Purpurogallin betrifft den *Kondensationsort*, wofür unter drei Möglichkeiten zu wählen ist:



Die Formel I, die dem weiteren Übergang in Purpurogallon nicht leicht gerecht würde, ist durch die Bildung von Purpurogallincarbonsäure aus Gallussäure ausgeschlossen. Das Phenol dieser Formel ist übrigens von C. Liebermann[2]) aus Hydrocoerulignon mit Salzsäure erhalten worden; es liefert bei der Oxydation das dem Coerulignon zugrunde liegende Tetraoxydiphenochinon.

---

[1]) B. **55**, 3105 (1922).
[2]) A. **169**, 221 und zwar S. 239 (1873).

Digitized by Google

Die Formel II verliert an Wahrscheinlichkeit bei Berücksichtigung, daß die α,β-ungesättigten Ketone, zu denen das Triketocyclohexen gehört, nach den Untersuchungen von C. Harries[1]) Addenden vorzugsweise unter Bildung von β-substituierten gesättigten Ketonen aufnehmen. Außerdem hat das Purpurogallin ($C_{11}H_8O_5$) kein symmetrisch gebautes Molekül, für sein Zwischenprodukt ist symmetrische Konstitution unwahrscheinlich.

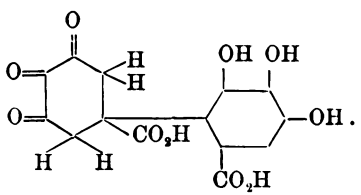
Demnach müssen wir der Formel III den Vorzug geben. Sie ist auch am besten oder allein imstande,

1. die Eliminierung *eines* Carboxyls aus 2 Molen Gallussäure oder Gallussäureester und

2. die Bildung der Naphthalinderivate Purpurogallon und Purpurogalloncarbonsäure

zwanglos zu erklären, und zwar, wenn man annimmt, daß es der Kern *a* ist, der den Umformungen unterliegt, sei es, daß er ein Carboxyl trägt oder nicht.

Die Addition von Gallussäure an das o-Chinon der Gallussäure führt zunächst zu einem Derivat des Triketo-cyclo-hexans



Wenn dieses sich ebenso wie Pyrogallol selbst in der Trioxybenzolform stabilisiert, so muß aus der Carbonsäure spontan 1 Molekül Kohlensäure abgespalten werden.

Das aus dem Chinon des Pyrogallols mit einem weiteren Pyrogallolmolekül gebildete 2,3,4,3′,4′,5′-Hexaoxydiphenyl[2]) wird

---

[1]) A. **330**, 185 (1903).

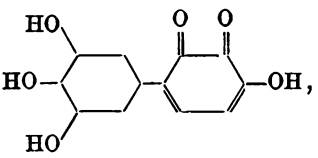
[2]) Ein von C. Harries [B. **35**, 2954 (1902)] durch Autoxydation von Pyrogallol bei Gegenwart von Bariumhydroxyd erhaltenes Hexaoxydiphenyl ist nicht das Zwischenprodukt des Purpurogallins. In der stark alkalischen Lösung nimmt die Kondensation des Pyrogallols also einen anderen Weg.

Digitized by Google

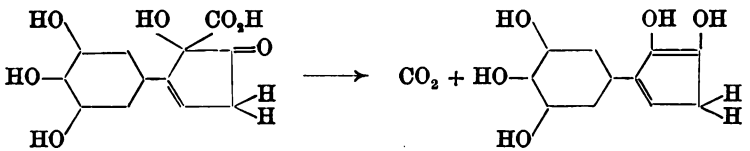
durch ein zweites Atom Sauerstoff wieder zu einem o-Chinon oxydiert, das innermolekular chinoid und hydrochinoid konstituiert, also tieffarbig ist.

Eliminierung eines Kohlenstoffatoms.

Das o-Chinon des Bipyrogallols, etwa von der Formel



unterliegt der von der Bildung der Krokonsäure aus Rhodizonsäure bekannten Umwandlung in ein Cyclopentanderivat, die als eine Art Benzilsäureumlagerung zu verstehen ist, und die umgelagerte Verbindung muß als eine β-Ketonsäure Kohlendioxyd verlieren:



Zu den aus klassischen Arbeiten von Th. Zincke[1]) und von A. Hantzsch[3]) bekannten Fällen solcher Verwandlungen des Kohlenstoffsechsrings in den Fünfring ist in einer schönen Untersuchung von F. J. Moore und R. M. Thomas[4]) über Xanthogallol ein neues und uns nahe liegendes Beispiel hinzugekommen, von dem wir infolge der Unzugänglichkeit der amerikanischen Literatur erst nach Abschluß unserer Arbeit[5])

---

[1]) B. **20**, 1265 (1887); **20**, 3216 (1887) mit C. Gerland); **21**, 491 (1888); **21**, 2379 (1888) (mit C. Gerland); **21**, 2719 (1888) (mit F. Küster); **22**, 486 (1889) (mit F. Küster) u. a.

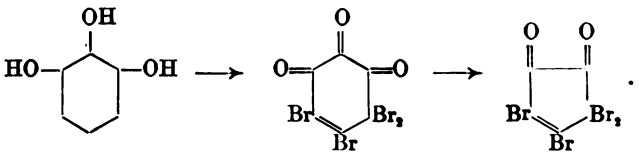
[3]) B. **20**, 2780 (1887); **21**, 2421 (1888); **22**, 1238 (1889).

[4]) Am. Soc. **39**, 974 (1917).

[5]) Dissertation von H. Heiss, München 1920.

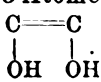
Digitized by Google

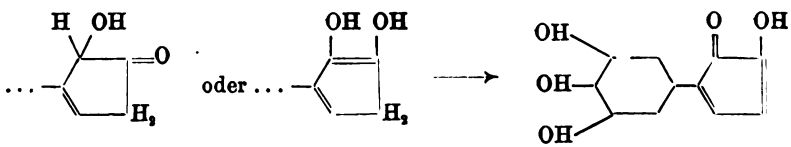
genauere Kenntnis gewannen. Die Oxydation von Pyrogallol durch Brom und Wasser führt über ein bromiertes Chinon zu einem Tetrabrom-diketo-cyclo-penten:



In einem Punkte dürfte die gegebene Erklärung zu vereinfachen sein. Das Zwischenprodukt, Tetrabrom-triketo-R-hexen, wird erklärt „by the oxydation of the three hydroxyls to carbonyl groups and further bromination of the rest of the molecule". Nicht drei, sondern zwei Hydroxyle unterliegen der Dehydrierung. Das o-Chinon als ein Triketo-R-hexen wird dann in seinen vier Wasserstoffatomen von Brom substituiert.

Letzte Phase der Oxydation.

Die Bildung des Purpurogallins erfordert (für 1 Mol) 3 Atome Sauerstoff. Jedes dient zur Dehydrierung einer Gruppe  . Das zuletzt angeführte Zwischenprodukt, dessen Formel wie die von mehreren anderen unbeständigen Zwischengliedern auf etwas verschiedene Weisen geschrieben werden kann, verliert nochmals 2 Atome Wasserstoff und liefert Purpurogallin,

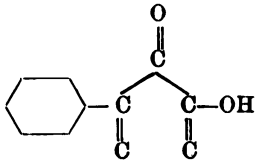


Purpurogallin

nicht ein Endprodukt, sondern auch ein Zwischenprodukt der Oxydation, dessen reichliches Auftreten nur auf Schwerlöslichkeit und Krystallisationsvermögen beruht. Es enthält die Hydroxyltriade des Pyrogallols, ist daher sehr leicht weiter oxydierbar und in alkalischer Lösung ein ausgezeichnetes

Digitized by Google

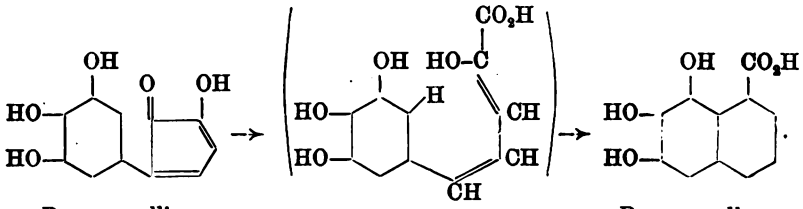
Reagens auf Sauerstoffspuren. Die Hydroxyle der Triade sind leicht, das Hydroxyl im Fünfring ist schwer alkylierbar. Die Reaktionsträgheit des Carbonyls ist durch die Gruppierung



mit bekannten Fällen passiver Carbonyle in Beziehung gebracht und erklärt.

Zweite Benzilsäureumlagerung (Purpurogallonbildung).

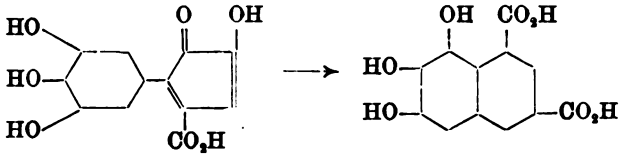
Beim Erhitzen mit Alkali stabilisiert sich Purpurogallin in folgender Weise durch erneute Benzilsäureumlagerung, für deren Produkt nun kein Grund zur Kohlendioxydabspaltung mehr besteht:



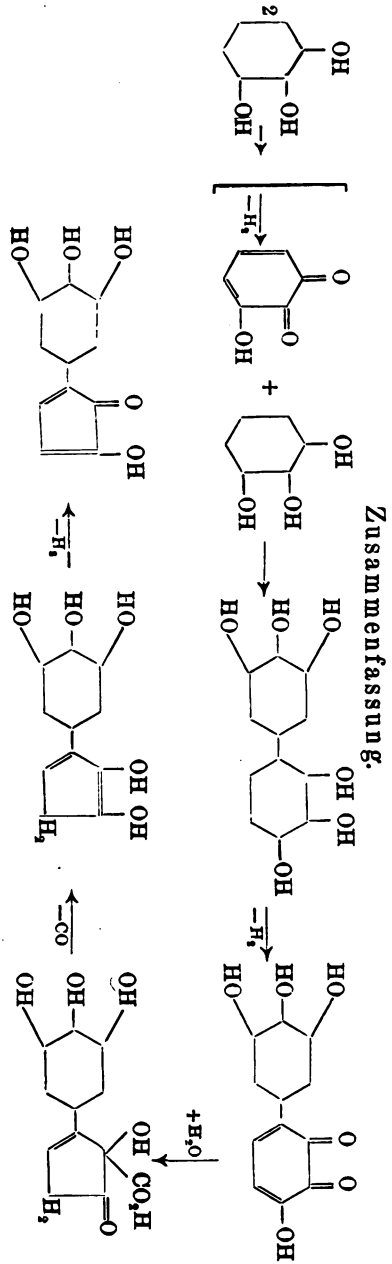
Purpurogallin Purpurogallon

Für das isomere Purpurogallon leitet sich also von unserer Betrachtung des Purpurogallins die Formel einer 6,7,8-Trioxy-α-Naphtoesäure ab, die A. G. Perkin für die wahrscheinlichste gehalten hat.

Auch für Purpurogallincarbonsäure und die daraus hervorgehende Purpurogallonsäure ergeben sich eindeutige Strukturerklärungen:



Digitized by Google



Experimenteller Teil.

Darstellung und Beschreibung des Purpurogallins.

Keines der zahlreichen Verfahren zur Darstellung von Purpurogallin hat eine gute Ausbeute ergeben[1]) außer Hydroperoxyd bei Gegenwart von pflanzlicher Peroxydase, womit R. Willstätter und A. Stoll[2]) Ausbeuten von 60 bis über 80 Proz. vom Gewicht des Pyrogallols erreichten. Es gelingt indessen auch mit einem der gewöhnlichen, älteren Oxydationsverfahren, eine Ausbeute von 60 Proz. des Ausgangsmaterials, das ist etwa 70 Proz. der Theorie zu gewinnen. Man braucht nur das Verfahren von S. C. Hooker[3]), die Oxydation mit Ferricyankalium, in einem einzigen Punkte abzuändern, nämlich die theoretisch erforderliche Alkalimenge hinzuzufügen und zwar in Form von Bicarbonat, um die Ausbeute auf mehr als das Vierfache zu steigern.

---

[1]) Eine Nachprüfung und Zusammenstellung der Ausbeuten haben M. Nierenstein und C. W. Spiers [B. 46, 3151 (1913)] veröffentlicht.

[2]) Untersuchungen über die Assimilation der Kohlensäure, Berlin (J. Springer) 1918, S. 425; I. Abh. über Peroxydase, A. 416, 21 und zwar S. 46 (1917/18).

[3]) B. 20, 3259 (1887).

Digitized by Google

Es empfiehlt sich, weniger als die theoretisch erforderliche Menge Oxydationsmittel anzuwenden, $2^1/_2$ anstatt 3 Mole Ferricyanid. Wenn man nach Eintragen des ersten Mols und wieder nach dem zweiten den Prozeß unterbricht, um den ausgeschiedenen Farbstoff auf der Nutsche abzusaugen, so wird das Präparat besonders schön. Mit einem weiteren halben Mol Ferricyankalium gewinnt man noch einen gleichfalls ohne Umkrystallisieren brauchbaren Anteil. Dagegen ist die Ausbeute viel ungünstiger mit Überschuß des Oxydationsmittels, wenn nämlich das gebildete Purpurogallin nicht mehr durch Pyrogallol vor weiterer Oxydation geschützt wird.

Zur Oxydation von 20 g Pyrogallol dienen also z. B. 850 ccm einer Lösung aus 131 g gepulvertem Ferricyankalium (entspr. $2^1/_2$ Äquivalenten Sauerstoff) und 33,3 g Natriumbicarbonat. In die Lösung des Pyrogallols in einem halben Liter Wasser, die in einem geräumigen Filtrierstutzen durch Eiskühlung auf 5—6° gehalten wird, läßt man durch den Frankensteinschen Rührer das Oxydationsmittel so langsam einfließen, daß für eine molekulare Menge Ferricyanid 30 bis 45 Minuten erforderlich sind. Die Flüssigkeit bekommt anfangs hellrotgelbe, später tiefrotbraune Farbe; sie wird nur dunkelgrün, wenn man zu schwach rührt oder das Ferricyanid zu rasch einfließen läßt. Die Ausbeute an sorgfältig ausgewaschenem Farbstoff betrug z. B. mit dem ersten Äquiv. Sauerstoff 5,32 g, mit dem zweiten 4,62 und im ganzen 11,5—12,7 g.

Sauerstoffverbrauch. Das leicht oxydable Purpurogallin kann man mit einem größeren Überschuß von Pyrogallol so vollständig schützen, daß sich die präparative Darstellung zur Bestimmung des Sauerstoffverbrauchs eignet. In einer Versuchsreihe mit je 10 g Pyrogallol wurden unter Anwendung von nur 0,75 bis höchstens 1,5 Mol Ferricyankalium (umkryst.) die Ausbeuten an Purpurogallin bestimmt und daraus der Sauerstoffverbrauch im Mittel der unter einander wenig differierenden Werte = 3,17 Atome für 1 Mol Purpurogallin gefunden. Da vom Farbstoff infolge seiner Löslichkeit ein wenig verloren wird, so muß der gefundene Wert um ein Geringes zu hoch sein.

Damit steht im Einklang, daß bei der Reaktion kein Kohlenmonoxyd abgegeben wird. Sie verläuft nach der Gleichung:

$$2\,C_6H_6O_3 + 3\,O + H_2O = C_{11}H_8O_5 + CO_2 + 3\,H_2O.$$

Digitized by Google

Zur Beschreibung. Unsere Analysen des Rohprodukts und der aus Alkohol oder Äther umkristallisierten Präparate stimmen scharf für die Formel $C_{11}H_8O_5$.

Die Krystalle des Purpurogallins, die gerade Auslöschung zeigen, gehören dem rhombischen System an; gelbrote und dunkelrote Prismen mit einem Pinakoid. Die ätherische Lösung enthält bei Zimmertemperatur in 100 ccm 0,17—0,21 g; in den Alkoholen ist die Substanz leichter, in Aceton viel leichter löslich, sehr leicht in Pyridin.

Nach den letzten Angaben von M. Nierenstein und C. W. Spiers[1]) über den Schmelzpunkt soll Purpurogallin im Paraffinbad sublimieren ohne zu schmelzen, im Schwefelsäurebad aber infolge von Sulfurierung bei 272—275° schmelzen. Wir finden den Schmelzpunkt nur abhängig von der Dauer des Erhitzens. Bei langsamem Erhitzen im offenen oder geschlossenen Röhrchen erfolgt in jedem Bade Zersetzung ohne Schmelzen. Beim Eintragen in ein schon 240° warmes Bad oder raschem Erhitzen im offenen oder geschlossenen Röhrchen erfolgt Schmelzen mit darauffolgender Zersetzung bei 272—273,5° (corr. 6—7° höher).

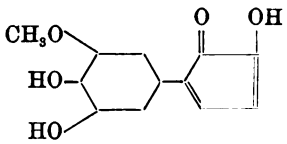
Blaufärbung in alkalischer Lösung. Mit Alkali gibt der Farbstoff eine prachtvolle Lösung und zwar nur unter Mitwirkung von Sauerstoff, wie O. Loew[2]) schon vor langem beobachtet hat. Die mit Ammoniakgas aus der ätherischen Lösung gebildete Fällung von Ammonsalz beginnt erst auf Zusatz von Wasser sich zu bläuen. Unterschichtet man die ätherische Purpurogallinlösung, die nicht viel Pyrogallol enthalten darf, mit Wasser, so bleibt dieses so gut wie farblos und es nimmt auf Zusatz einiger Tropfen Soda allen Farbstoff tiefgelb auf. Beim Einschütteln von Luft zieht die Farbe über Grün in tiefes Indigoblau über, um dann allmählich mißfarben und schließlich rotgelb zu werden. Säuert man an diesem Punkte an, so ist kein Purpurogallin mehr zu finden. Aber die rein blaue Lösung gibt mit Säure ein prachtvolles Kirschrot, offenbar ein Oxoniumfarbsalz, das über einen zwiebelroten Farbton hinweg langsam verblaßt. Danach oder auch beim Verdünnen der blauen Lösung

[1]) B. 46. 3151 (1913).
[2]) J. pr. (2) 15, 322 (1877).

Digitized by Google

mit viel Wasser wird ein Teil des Purpurogallins durch Ausäthern wieder gefunden, ein anderer Teil hat wasserlösliche Produkte gegeben. Das blaue Farbsalz entspricht anscheinend einer merichinoiden Zwischenstufe bei der Oxydation von Purpurogallin. Auch die Purpurogallincarbonsäure zeigt dieses Verhalten in alkalischer Lösung.

Bildung des Purpurogallinmonomethyläthers,



Der von J. Herzig und J. Pollak[1]) beschriebene 1-Methyläther des Pyrogallols liefert mit Hydroperoxyd und Peroxydase kein purpurogallinähnliches Oxydationsprodukt. Es entsteht eine tiefrote Lösung, die auf angesäuertes Jodkalium und auf Hydrochinon oxydierend wirkt. Sie enthält das verhältnismäßig beständige Methoxy-o-chinon von R. Willstätter und F. Müller. Fügt man zu der frischen Lösung Pyrogallol — es darf nur sehr wenig sein —, so scheidet sich der Monomethyläther des Purpurogallins ab.

Besser unterwirft man das Gemisch der beiden Phenole der Oxydation. Versetzt man Pyrogallol zusammen mit 6 bis 12 Molen Monomethyläther mit Peroxydase und läßt langsam ein wenig Hydroperoxyd eintropfen, so krystallisiert das Monomethylpurpurogallin in einer Menge aus, die nur vom Pyrogallol abhängt. Mit 0,15 g Pyrogallol wurden so 0,22—0,24 g Purpurogallinmethyläther (Präp. f. Anal. 1 und 2) isoliert. Analoge Versuche mit Resorcin, Guajakol, Pyrogallol-o-carbonsäure gelangen nicht, aber Brenzcatechin läßt sich, wenn auch nicht so glatt, durch Oxydation mit Pyrogallol zu einem Analogon des Purpurogallins kondensieren, das in Soda mit violetter Farbe löslich ist.

Am durchsichtigsten ist die zum Monomethyläther führende Reaktion, wenn das reine Methoxy-o-chinon ohne ein anderes Oxydationsmittel mit Pyrogallol zusammengebracht wird. Das

[1]) M. 25, 811 (1904).

Digitized by Google

mit Silberoxyd dargestellte Chinon wurde in Äther-Chloroformlösung mit einem Zehntel seines Gewichts an Pyrogallol versetzt und stehen gelassen. Dann schüttelten wir die mit etwas Äther verdünnte Lösung mit Wasser öfters aus, wodurch sich unverändertes Chinon und sein Reduktionsprodukt wenigstens zum Teil entfernen ließen. Bei vorsichtigem Einengen krystallisierte der Purpurogallinmonomethyläther in prächtigen tiefrotgelben Prismen des rhombischen Systems aus (Präp. für Anal. 3 und 4). Schmelzp. 182—183°.

0,0579 g Subst.: 0,1303 g CO_2, 0,0236 g H_2O. — 0,1067 g Subst.: 0,2404 g CO_2, 0,0413 g H_2O. — 0,0743 g Subst.: 0,1671 g CO_2, 0.0295 g H_2O. — 4,112 mg Subst.: 9,255 mg CO_2, 1,59 mg H_2O (nach Pregl).

$C_{12}H_{10}O_5$ Ber. C 61,52 H 4,31
Gef. „ 61,37, 61,45, 61,32, 61,38 „ 4,56 4,33, 4,44, 4,33.

Mikro-Methoxylbestimmung nach Pregl.[1]) 3,118 mg Subst.: 2,97 mg AgJ. — 3,055 mg Subst.: 2,97 mg AgJ.

$C_{12}H_{10}O_5$ Ber. OCH_3 13,25 Gef. 12,59, 12,85.

Für die Konstitutionsbestimmung ist es wichtig, daß bei der Behandlung des Monomethyläthers mit Diazomethan nur der bekannte Trimethyläther entsteht.

Der Purpurogallinmonomethyläther gibt mit Soda bei Luftzutritt je nach der Substanzmenge lavendelblaue bis tiefrotviolette Farbe. Mit rauchender Salpetersäure tritt eine unbeständige rotviolette Färbung auf.

Bildung des Purpurogallincarbonsäuremethylesters.

Die merkwürdige Eliminierung einer Carboxylgruppe bei der Oxydation von 2 Molekülen Gallussäure mit Ferricyankalium oder mit anodischem Sauerstoff ist ein Umstand von Bedeutung für die Erklärung der Purpurogallinbildung. Das gleichartige Verhalten des Gallussäureesters zeigt, wie unvermeidlich mit der Kondensation der zwei Pyrogallolkerne die Abspaltung dieser Gruppe aus einem der beteiligten Kerne zusammenhängt.

Der Carbonsäureester läßt sich ähnlich wie Purpurogallin selbst mit Hilfe von Peroxydase gewinnen, aber viel schwieriger und bis jetzt nur in geringer Ausbeute, unter günstigen

[1]) Quantitative organische Mikroanalyse, II. Aufl. Berlin (J. Springer) 1923, S. 178.

Digitized by Google

Verhältnissen etwa 4 Proz. Die Schwerlöslichkeit des Gallussäuremethylesters nötigt dazu, die Oxydation in methylalkoholhaltiger Lösung auszuführen, am besten in einer Reihe von Reagierglasproben mit je 0,15 bis 0,2 g Ester in 3—4 ccm 25- bis 33-prozentigem Holzgeist und 5 ccm sehr verdünnter Lösung von roher Peroxydase; das 2,5-prozentige Hydroperoxyd wurde dann vorsichtig in sehr kleinen Mengen zugefügt. Die Lösung nahm rotgelbe Farbe an und schied langsam zu radialen Aggregaten vereinigte granatfarbige Nadeln aus.

Der gebildete Farbstoff gleicht dem Purpurogallin in der Verteilung zwischen Äther und Wasser und besonders in der prachtvollen Blaufärbung mit Alkali bei Luftzutritt, die auf Zusatz von verdünnter Mineralsäure in Cyaninrot umschlägt. Der Ester ist in Wasser schwer, auch in Äther nur spärlich löslich, reichlicher in den Alkoholen, leicht in Aceton, woraus er sich gut umkrystallisieren läßt. Die aus warmem Aceton oder Methylalkohol abgeschiedenen Krystalle waren rhombische Prismen, sie zeigten gerade Auslöschung nach der *c*-Achse und ausgezeichnete Spaltbarkeit parallel zu dieser. Die Farbe ist dunkelbraunrot mit schwachem Pleochroismus. Ohne zu schmelzen, färbt sich die Substanz von 240° an dunkel und zersetzt sich zwischen 260 und 270°. Die Analyse ergibt erst nach dem Trocknen im Vakuum bei 110° richtige Werte.

0,0999 g Subst.: 0,2073 g CO_2, 0,0382 g H_2O. — 1,650 mg Subst.: 3,39 mg CO_2, 0,47 mg H_2O. — 3,668 mg Subst.: 7,40 mg CO_2, 1,23 mg H_2O.

$C_{18}H_{10}O_7$	Ber. C 56,10			H 3,63		
	Gef. „ 56,59,	56,03,	56,09	„ 4,27,	3,19,	3,75.

Zum Vergleich stellten wir aus der nach A. G. Perkin und F. M. Perkin[1]) durch anodische Oxydation gewonnenen Purpurogallincarbonsäure den Methylester dar durch Erwärmen in methylalkoholischer Lösung mit etwas konz. Schwefelsäure. Von unveränderter Carbonsäure läßt sich der gebildete Ester durch Ausschütteln seiner ätherischen Lösung mit Kaliumbicarbonat trennen, während er ebenso wie Purpurogallin aus Äther vollständig in sekundäres Alkalicarbonat übergeht. Beim Einengen der ätherischen Lösung krystallisierte der Ester in nadelförmigen Krystallen, die in der Löslichkeit und den Re-

[1]) Soc. **93**, 1186 (1908).

Digitized by Google

aktionen mit dem Produkte der peroxydatischen Bildung genau übereinstimmten. Die Substanz scheint aber dimorph aufzutreten; diese aus Äther abgeschiedenen Krystalle zeigten nämlich schiefe Auslöschung, sie waren monoklin oder triklin, auch waren sie stark pleochroitisch (citronengelb zu Braungelb). Die Analyse ergab zu wenig Kohlenstoff ($1^1/_2$ Proz.), bis die Substanz bei 110° im Vakuum getrocknet wurde.

4,21 mg Subst.: 8,67 mg CO_2, 1,35 mg H_2O. — 3,758 mg Subst.: 7,76 mg CO_2, 1,22 mg H_2O. — 4,146 mg Subst.: 8,54 mg CO_2, 1,30 mg H_2O.

$C_{13}H_{10}O_7$	Ber. C 56,10			H 3,63		
	Gef. „ 56,17,	56,31,	56,24	„ 3.59,	3,63,	3,48.

Purpurogallintetramethyläther.

Daß im Purpurogallin keine Lactongruppe enthalten ist, geht aus den Beziehungen zwischen dem Tri- und dem Tetramethyläther hervor, die A. G. Perkin und A. B. Steven[1]) zuerst beschrieben und J. Herzig und G. Ruzicka[2]) mit verbessertem Verfahren gewonnen haben. Es bestätigt sich, daß der Tetramethyläther, der auffallend schwer entsteht, nicht durch Addition von CH_3OH, sondern von CH_2 gebildet wird, und zwar ohne Konstitutionsänderung.

Nach J. Herzig erhält man den Trimethyläther glatt durch Behandlung des Purpurogallins mit Diazomethan, die wir in Acetonlösung vornehmen. Auch in siedendem Methylalkohol mit Dimethylsulfat und methylalkoholischer Kalilauge entsteht er reichlich. Bei der Einführung der vierten Methylgruppe mit Alkali und Methylsulfat erreicht man nach J. Herzig und G. Ruzicka den Endzustand in der Regel erst nach dreimaliger Wiederholung der Operation. Dieses Verfahren[3]) läßt sich durch Anwendung hochkonzentrierter Lauge verbessern.

0,5 g Trimethyläther wird mit 10 ccm 65-prozentiger Kalilauge kräftig angeschüttelt und die gebildete gleichmäßige Suspension auf einmal mit 1 ccm Dimethylsulfat versetzt, worauf eine klare Lösung entsteht. Schließlich, nach etwa drei Minuten, erwärmen wir im geräumigen Kölbchen vorsichtig

---

[1]) Soc. **83**, 192 (1903); A. G. Perkin, P. Ch. S. **21**, 211 (1905).
[2]) M. **31**, 814 (1911).
[3]) Siehe auch A. G. Perkin, Soc. **101**, 803, 810 (1912).

Digitized by Google

über freier Flamme, bis eine lebhafte Reaktion einsetzt. Dann wird der alkalische Brei mit verdünnter Schwefelsäure neutralisiert und das Produkt noch warm, ehe methylschwefelsaures Kalium auskrystallisiert, abgesaugt. Nach sorgfältigem Auswaschen mit warmem Wasser wird es getrocknet, um nochmals mit etwas Äther, worin wir die Substanz fast unlöslich finden, gewaschen zu werden. Das schon farblose Rohprodukt (0,5 g) ist frei von Trimethylverbindung und zeigt den richtigen Schmelzp. 93°. Durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol, worin er heiß sehr leicht löslich ist, erhält man den Tetramethyläther in schönen Blättchen des rhombischen Systems.

0,2152 g Subst.: 0,5142 g CO_2, 0,1139 g H_2O.

$C_{15}H_{16}O_5$	Ber. C 65,21	H 5,79
	Gef. „ 65,17	„ 5,92.

Mit Hydroxylamin reagiert diese Carbonylverbindung nicht.

Bei nur kurzem Kochen mit Jodwasserstoffsäure vom spez. Gew. 1,7 lieferte uns der Tetramethyläther leicht wieder den reinen Trimethyläther, der rhombische Prismen mit deutlichem Pleochroismus (Hell- zu Dunkelgelb) bildete; Schmelzp. 175—177°. Er ist in Äther schwerer löslich als Purpurogallin; heißer Alkohol löst 1,6 g in 100 ccm, kalter die Hälfte, Aceton etwa doppelt so viel.

Über Abkömmlinge der Nitro-opiansäure;

von *Rudolf Wegscheider* und *Noe L. Müller*.

[Aus dem I. chemischen Laboratorium der Universität Wien.]

(Eingegangen am 27. April 1923.)

Trotzdem bereits zahlreiche Abkömmlinge der Opiansäure untersucht worden sind, lassen sich immer noch einige Umwandlungen finden, die nicht ohne Interesse sind. Die im nachfolgenden mitgeteilten Versuche betreffen teils Abkömmlinge der ψ-Form der Nitro-opiansäure, teils die leichte Angreifbarkeit der einen ihrer Methoxylgruppen. Nebenbei sind einige Beobachtungen über die Acetylabkömmlinge des Nitro-opiansäure-n-methylesters, sowie über Veresterung und sonstige Abkömmlinge der Nitromethylnoropiansäure mitgeteilt, bezüglich deren auf den Versuchsteil verwiesen wird.

Digitized by Google

Von den Abkömmlingen der Oxylactonform der Opiansäuren wurden zuerst die Ester mit organischen Säuren[1]), dann die Äther mit Alkylen[2]) nachgewiesen. In der vorliegenden Mitteilung wird der (so viel ich weiß) erste Ester der ψ-Form mit einer anorganischen Säure (der Salpetersäure) beschrieben.

Einwirkung von Acetylnitrat auf Opiansäure. Acetylnitrat wirkt auf normale und ψ-Ester der Opiansäure nitrierend.[3]) Der Konstitutionsunterschied der n- und ψ-Ester bleibt dabei erhalten. An die Aldehydgruppe der n-Ester wird gleichzeitig mit der Nitrierung Essigsäureanhydrid angelagert, so daß die Diacetate der 6-Nitro-opiansäureester entstehen (COH in I).[4]) Die ψ-Ester der Opiansäure dagegen, welche keine gegen Essigsäureanhydrid reaktionsfähige Gruppe enthalten, werden lediglich in die ψ-Ester der Nitro-opiansäure verwandelt. Zur Ergänzung dieser Beobachtungen wurde die Einwirkung von Acetylnitrat auf freie Opiansäure untersucht. Hier waren jedenfalls Abkömmlinge der ψ-Form zu erwarten, und zwar nicht bloß, wenn die Opiansäure selbst in der ψ-Form reagiert. Auch wenn zunächst Essigsäureanhydrid, Salpetersäure[5]) oder Acetylnitrat an die unveränderte Aldehydgruppe angelagert wird, ist eine nachfolgende Abspaltung unter Schließung des Lactonrings zu erwarten.[6]) Umso mehr ist ein Abkömmling der ψ-Form zu erwarten, wenn der erste Angriff in der Nitrierung besteht. Denn die ψ-Ester der Opiansäure werden leichter nitriert als die normalen.[7]) Es ist daher zu erwarten, daß auch die freie Opiansäure bei der Nitrierung in der ψ-Form reagiert. Aber selbst wenn die echte Säureform der Opiansäure nitriert wird, ist die Bildung der ψ-Form der Nitro-opiansäure zu erwarten, da diese Säure bei Gegenwart ionisierender Lösungsmittel die

[1]) C. Liebermann und Kleemann, B. 19, 2287 (1886).

[2]) Wegscheider, M. 13, 252 (1892).

[3]) Wegscheider und Müller, M. 29, 713 (1908).

[4]) Wir haben uns überzeugt, daß Acetylchlorid unter gleichen Bedingungen nicht acetylierend wirkt. Es läßt in Tetrachlorkohlenstofflösung sowohl bei 5° als beim Kochen den Opiansäure-n-methylester großenteils unverändert. Ein je nach den Versuchsbedingungen wechselnder Teil wird verseift.

[5]) Zuerst von Dumas und Peligot am Zimtaldehyd beobachtet, A. 14, 65 (1835).

[6]) Vgl. Wegscheider und Späth, M. 37, 280 (1916).

[7]) Ebendort. S. 279.

Digitized by Google

ψ-Form bei weitem bevorzugt[1]), so daß z. B. die Darstellung ihrer n-Ester nur schwer gelang.[2])

Die Versuche haben ergeben, daß bei der Einwirkung von Acetylnitrat auf Opiansäure drei Stoffe entstehen, nämlich Nitro-opiansäureanhydrid, welches wahrscheinlich ebenso wie andere Opiansäureanhydride[3]) der Oxylactonform entspricht, ferner Acetylnitro-opiansäure I (6-Nitro-opiansäureacetat, 6-Nitro-α-oxymekoninacetat oder nach Stelzner[4]) Nitro-4-dimethoxy, 6,7-acetyl-oxy, 3-phthalid) und 6-Nitro-opiansäurenitrat II (6-Nitro-α-oxymekoninnitrat, Nitro-4-oxy,3-dimethoxy-6,7-phthalid-nitrat3) Alle drei Stoffe sind zur gewöhnlichen (6-)Nitro-opiansäure verseifbar, welche die Nitrogruppe in o-Stellung zur Aldehydgruppe hat.[5]) Am wahrscheinlichsten ist, daß die Reaktion mit der Nitrierung der Opiansäure in der ψ-Form beginnt und dann die alkoholische Hydroxylgruppe teils der Anhydrisierung, teils der Veresterung durch Salpeter- oder Essigsäure verfällt.[6])

Das Nitro-opiansäureacetat wurde schon von C. Liebermann und Kleemann[7]) aus Nitro-opiansäure mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat erhalten. Sie geben keinen Schmelzpunkt an; ihr Stoff war gelb und aus heißem Wasser umkrystallisiert. Diese Angaben rechtfertigen trotz der stimmenden Verbrennung die Vermutung, daß ihr Präparat nicht rein war, sondern das im nachfolgenden beschriebene, bei stärkerer Einwirkung entstehende gelbe Natriumsalz des Nitromethylnoropiansäureacetats enthielt. Bistrzycki und Czamanski[8]) geben den Schmelzp. 138—139° an, Wegscheider und Späth[9]) 136—137°. Da auch unsere Versuche keinen höheren Schmelzpunkt gaben, dürfte der Schmelzpunkt von Bistrzycki und Czamanski etwas zu hoch sein.

Die der Acetylopiansäure nachgebildeten Namen können bei Abkömmlingen der Noropiansäure mit freien phenolischen Hydroxylen zu Mißverständnissen führen. Im folgenden sind die Verbindungen mit Acetyl im Oxylactonring gewöhnlich als Acetate bezeichnet.

---

[1]) Wegscheider, B. 36, 1541 (1903); Wegscheider und Späth, M. 37, 278 (1916). [2]) Wegscheider mit v. Rušnov, v. Kusy, Chiari, Müller und Späth, M. 24, 790 (1903); 29, 743, (1908); 37, 299, (1916); H. Meyer, M. 26, 1298 (1905). [3]) Wegscheider und Späth, M. 37, 283 (1916). [4]) Literaturregister der org. Chemie Bd. III.

[5]) C. Liebermann, B. 19, 352 (1886).

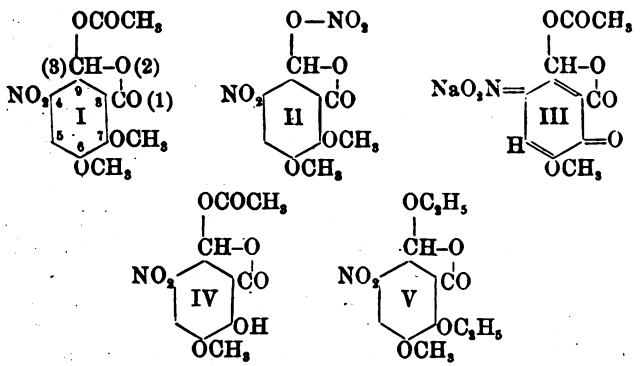
[6]) Daß Alkohole mit Acetylnitrat Salpeter- oder Essigsäureester bilden, wurde schon von A. Pictet und Khotinski, (B. 40, 1164 (1907); C. 1907; I. 1025) beobachtet. [7]) B 19, 2288 (1886).

[8]) Mém. de la Soc. fribourgeoise des Sciences nat., Chemie I. 176 (1901).

[9]) M. 37, 302 (1916).

Digitized by Google

Methylabspaltung aus der Nitro-opiansäure durch Essigsäureanhydrid und Natriumacetat. Unter Bedingungen, welche über die von Liebermann und Kleemann bei der Darstellung des Nitro-opiansäureacetats verwendeten kaum erheblich hinausgehen, erhält man statt dieses Stoffes ein intensiv gelb gefärbtes Salz III, welches bei der Zerlegung mit Salzsäure farbloses Nitromethylnoropiansäureacetat IV (Nitronoropianmethyläthersäureacetat, α-Acetoxy-6-nitro-4-methylnormekonin, Nitro-4-oxy, 7-methoxy, 6-acetyl-oxy, 3-phtalid) gibt. Es war von vornherein wahrscheinlich, daß die Methylabspaltung in 7 (Bezifferung nach



Stelzner) stattfinden würde, weil das Methoxyl in dieser Stellung bei verwandten Verbindungen das leichter angreifbare ist[1]) und weil es mit dieser Annahme möglich ist, den Farbunterschied zwischen dem Salz und der Säure dadurch zu erklären, daß man das Salz als ein chinoides Nitronsäuresalz (III) auffaßt, während die Säure (IV) ein Nitrophenol ist. Daß das Hydroxyl in 7 frei und der Träger der sauren Eigenschaften ist und daß daher das Acetyl in der Seitenkette steht, folgt daraus, daß das Silbersalz der Säure (IV) mit Jodmethyl in das Nitro-

[1]) Vgl. die Bildung der Methylnoropiansäure (Matthiessen und Foster, A. Suppl. V. 333 [1867]), der Methylnorhemipinsäure und des i-Vanillins (Wegscheider, M. 3, 372, 379, 794 [1882]), die Verseifung des Nitro-opianphenylhydrazids (C. Liebermann, B. 19, 2277 [1886]), die Einwirkung von Anilin auf Nitrohemipinsäure (Wegscheider u. Klemenc, M. 32, 378, [1911]). Die Konstitution der Methylnoropiansäure folgt aus der Eisenreaktion und der Arbeit von Elbel, B. 19, 2306 (1886). Die Angabe von Beckett und Wright über Bildung von Vanillin (JB. 1876, 809) ist irrig.

Digitized by Google

opiansäureacetat übergeht. Andere Konstitutionsbeweise (Überführung in Nitronoropianmethyläthersäure und Rückbildung daraus) finden sich in den Abschnitten II und III. Daß Natriumacetat-Essigsäureanhydrid aus Nitro-opiansäure Methyl abspaltet, ohne daß das frei werdende Hydroxyl acetyliert wird, während dies mit Acetylchlorid leicht gelingt, ist bemerkenswert[1]) und wohl auf die Umlagerung in Nitronsäure durch Alkalien zurückzuführen.

Ersatz einer Methoxyl- durch eine Äthoxylgruppe in der Nitro-opiansäure. Frühere Versuche[2]) hatten gezeigt, daß das Diacetat des Nitro-opiansäure-n-methylesters durch Natriummethylat oder Chlorwasserstoff in Methylalkohol in Nitro-opiansäure-ψ-methylester verwandelt wird. Es war vermutet worden, daß hierbei Acetyl durch Methyl ausgetauscht wird und dann erst die Schließung des Lactonrings erfolgt.[3]) Um diese Vermutung zu stützen, wurden die Versuche in der Weise wiederholt, daß der Methylalkohol durch Äthylalkohol ersetzt wurde; es konnte dann statt des ψ-Methylesters der ψ-Äthylester entstehen. In der Tat traten diese Reaktionen sehr glatt ein.

Wird aber die Menge des Natriumäthylats vermehrt, so tritt außerdem Austausch eines Methyls durch Äthyl an einer phenolischen Hydroxylgruppe ein: man erhält das Nitro-4-methoxy-6-diäthoxy-3,7-phtalid V. (ψ-Äthylester der 4-Methoxy-3-äthoxy-6-nitrophtal-1-aldehydsäure oder Formyl, 2-nitro, 3-methoxy, 5-äthoxy, 6-benzoesäure). Dieser ψ-Ester wurde auch aus Nitro-opiansäure-ψ-äthylester erhalten. Ähnliche Alkylaustausche in Nitrophenoläthern wurden bereits von Blanksma[4]) beschrieben.

Daß der Austausch von Methyl gegen Äthyl in der Stellung 7 der Phtalidformel eintritt, wird man wegen des großen Unterschiedes der Reaktionsfähigkeit in der 6- und 7-Stellung von vornherein erwarten. Bewiesen wurde es dadurch, daß die Methoxy-äthoxy-nitrophthalaldehydsäure durch Chlorwasserstoff in die bekannte Nitromethylnoropiansäure übergeht und aus ihr durch Äthylierung wiedererhalten werden kann.

---

[1]) Vgl. Nölting, Grandmougin und Michel, B. 25, 3336, (1892); Auwers und Bondy, B. 37, 3914 (1904).

[2]) Wegscheider und Müller, M. 29, 734 (1908).

[3]) Siehe auch Wegscheider und Späth, M. 37, 287 (1916).

[4]) C. 1909; I. 1808.

Digitized by Google

Daß der Ester ein ψ-Ester ist, wird dadurch wahrscheinlich, daß er aus der freien Säure mit Äthylalkohol und Chlorwasserstoff entsteht: denn diese Reaktion gibt bei o-Aldehydsäuren gewöhnlich ψ-Ester.[1])

Freie Opiansäure und Nitro-opiansäure werden unter ähnlichen Bedingungen von Natriumäthylat nicht angegriffen. Ebenso wie der Lactonring die Bromierung und Nitrierung erleichtert[2]), scheint er auch die Angreifbarkeit des Methoxyls in 7 zu erhöhen. Bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf die freien Säuren wird die normale Säureform durch die Salzbildung festgelegt.

Versuche.[3])

I. *Einwirkung von Acetylnitrat auf Opiansäure.*

10 g Opiansäure in 50 g Essigsäureanhydrid wurden unter Kühlung mit 13 g Acetylnitrat versetzt. Nach einer halben Stunde wurde das dunkelbraune Reaktionsgemisch in 200 ccm Wasser gegossen. Das ausgeschiedene Öl erstarrte nach 2 Stunden. Die wäßrige Lösung gab beim Eindampfen 1,72 g unreine Nitro-opiansäure. Das erstarrte Öl wurde mit Äther ausgekocht. Hierbei ging das meiste in Lösung. Das ungelöste war Nitro-opiansäureanhydrid (0,3 g). Der in Äther gelöste Teil gab nach einer gebrochenen Umkrystallierung aus Tetrachlorkohlenstoff das Nitrat und Acetat der Nitro-opiansäure. Für die erste Trennung der unter 100° schmelzenden Mischfraktionen wurde auch wiederholtes Auskochen mit Äther verwendet, der zuerst überwiegend das Nitrat herauslöste. Rein wurden 0,64 g Nitrat und 1,31 g Acetat erhalten; es blieb aber noch eine beträchtliche Menge von Mischfraktionen.

Nitro-opiansäureanhydrid.

Das aus Eisessig umkrystallisierte Anhydrid war weiß, pulverförmig und schmolz bei 250°. Bei der Acetylbestimmung nach Wenzel entstand keine nennenswerte Menge einer flüchtigen Säure; wohl aber trat Verseifung zu Nitro-opiansäure ein.

0,2150 g Subst.: 0,3814 g CO_2, 0,0582 g H_2O.

$C_{20}H_{16}O_{13}N_2$	Ber.	C 48,76	H 3,28
	Gef.	„ 48,39	„ 3,03.

[1]) Wegscheider, M. 24, 795 (1903).
[2]) Wegscheider und Späth, M. 37, 279 (1916).
[3]) Ausgeführt in den Jahren 1907 und 1908 von Noe L. Müller.

Digitized by Google

Nitro-opiansäureanhydrid wurde schon von Prinz[1]), der ihm die Formel $C_{10}H_{10}O_6N$ zuschrieb, Wegscheider[2]) sowie Wegscheider und Chiari[3]) erhalten. Daß sich die Anhydride der Opiansäure und ihrer Substitutionsprodukte aus Abkömmlingen der Oxylactonform leicht bilden, ist schon wiederholt beobachtet worden.[4])

Nitro-opiansäurenitrat.

Es scheidet sich aus Tetrachlorkohlenstoff in kleinen farblosen glänzenden prismatischen Nadeln aus. Schmelzpunkt der reinen Substanz 108—109°.

Die esterartig gebundene Nitratgruppe läßt sich (wenigstens annähernd) nach dem von Wenzel für die Acetylbestimmung ausgearbeiteten Verfahren bestimmen. Im Verseifungskolben zeigten sich rötliche Dämpfe; in dem Rückstand fand sich reine Nitro-opiansäure (Schmelzp. und Mischschmp. 165—166°). In der vorgelegten Kalilauge war Salpetersäure nachweisbar, Essigsäure dagegen nicht.

Die Verbrennung muß vorsichtig ausgeführt werden.

I. 0,2089 g Subst.: 0,3093 g CO_2, 0,0495 g H_2O. — II. 0,2964 g Subst. (mit CuO gemischt): 4375 g CO_2, 0,0674 g H_2O. — III. 0,2915 g Subst.: 23,5 ccm N_2 (23°, 758 mm). — IV. 0,3514 g gaben nach Wenzel ein Destillat, welches 10,7 ccm 0,09936-n-KOH verbrauchte.

$C_{10}H_8O_9N_2$

				Gr-Äqu. flücht. Säure für 100 g
Ber.	C 39,99	H 2,69	N 9,34	0,333
Gef.	„ 40,37, 40,25	„ 2,65, 2,55	„ 9,27	0,303

Das Nitro-opiansäurenitrat gibt bei einstündigem Kochen mit Methylalkohol glatt den Nitro-opiansäure-ψ-methylester (Schmelzp. 180°). Dagegen verlief ein Versuch, Nitro-opiansäure durch ein Salpetersäure-Schwefelsäure-Gemisch in das Nitro-opiansäurenitrat zu verwandeln, ohne Ergebnis.

Nitro-opiansäureacetat.

Die bei 136—137° schmelzende Substanz krystallisiert aus Tetrachlorkohlenstoff in ganz kleinen, dünnen, irisierenden Blättchen. Sie ist in diesem Lösungsmittel viel weniger löslich als das Nitro-opiansäurenitrat. In Wasser ist sie sehr schwer löslich. Die Krystalle besitzen im auffallenden Licht einen schwach gelblichen Stich.

I. 0,2703 g Subst.: 0,4809 g CO_2, 0,0884 g H_2O. — II. 0,2238 g Subst.: 9,5 ccm N_2 (24°, 764 mm). — III. 0,2070 g Subst. gaben nach Wenzel Essigsäure, welche 6,8 ccm 0,1023-n-KHO neutralisierte.

[1]) J. pr. [2], 24, 361 (1881); vgl. auch Wegscheider und Chiari, M. 29, 742 (1908). [2]) M. 4, 270 (1883). [3]) M. 29, 744 (1908)

[4]) Vgl. Wegscheider und Späth, M. 37, 281, 296 (1916).

Digitized by Google

$C_{12}H_{11}O_8N$	Ber.	C 48,48	H 3,73	N 4,72	$COCH_3$ 14,48
	Gef.	„ 48,51	„ 3,66	„ 4,86	„ 14,46.

Bei der Acetylbestimmung bekam man wegen Abspaltung von CO_2 nur richtige Werte, wenn die vorgelegte Kalilauge nach dem Zusatz überschüssiger titrierter Säure erhitzt wurde.

Beim Kochen mit Methylalkohol bleibt das Nitro-opiansäureacetat unverändert; durch chlorwasserstoffhaltigen Methylalkohol wird es dagegen glatt in Nitro-opiansäure-γ-methylester verwandelt.

Das Nitro-opiansäureacetat kann auch bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf Nitro-opiansäure rein erhalten werden.

4 g Nitro-opiansäure, 4 g Natriumacetat und 10 g Essigsäureanhydrid wurden am Brenner 4 Stunden gelinde erhitzt. Nach dem Eingießen in 200 ccm Wasser und 24stündigem Stehen waren 4,1 g eines gelben Stoffes ausgeschieden (Schmelzp. 105—112°). Durch Umkrystallisieren aus Weingeist und aus Tetrachlorkohlenstoff wurden daraus 1,2 g gelbweißer Substanz vom Schmelp. 134—135° erhalten. Der Mischschmelzpunkt erwies die Identität mit dem Nitro-opiansäureacetat aus Opiansäure und Acetylnitrat.

II. *Methylabspaltung aus der Nitro-opiansäure.*

2 g Nitro-opiansäure wurden mit 3 g Natriumacetat und 10 g Essigsäureanhydrid in einem auf 175° erwärmten Ölbad 6 Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Das Reaktionsgemisch hatte eine feste gelbe Masse im Oberteil des Kölbchens abgeschieden. Es wurde in 120 ccm Wasser eingetragen und über Nacht stehen gelassen. Das feste Reaktionsprodukt zeigte den Zersetzungsp. 210—225° (2,05 g). Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol (1:1) konnte der Zersetzungsp. 224—226° erreicht werden.

Der Stoff ist ein Natriumsalz, intensiv rein gelb, löst sich leicht in Alkohol und Phenol, schwerer in Wasser. In Benzol ist er unlöslich. Beim Erhitzen verpufft er explosionsartig. Bei der Behandlung mit Eisessig oder Salzsäure wird das Salz unter Bildung des freien Nitromethylnoropiansäureacetats zerlegt.

Die Verbrennungen gaben wegen der Zersetzlichkeit um 2—3% zu wenig Kohlenstoff. Befindet sich die Substanz unvermischt im Schiffchen, so bleibt reines Natriumcarbonat zurück.

Digitized by Google

0,2459 g Subst.: 0,0374 g Na_2CO_3. — 0,3090 g Subst. gaben Essigsäure, die 9,94 ccm 0,1040-n-KHO verbrauchte.

$C_{11}H_8O_8NNa$	Ber.	Na 7,55		$COCH_3$	14,10
	Gef.	„ 6,63		„	14,39.

Nitromethylnoropiansäureacetat.

Diese Säure wurde aus dem gelben Natriumsalz durch Verreiben mit verdünnter Salzsäure gewonnen. Sie ist weiß und bildet nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig kleine, irisierende Blättchen vom Schmelzp. 204—205°, ähnlich denen des Nitro-opiansäureacetats.

I. 0,2010 g Subst.: 0,3437 g CO_2, 0,0582 g H_2O. — II. 0,2739 g Subst.: 12 ccm N_2 (24°, 745 mm). — III. 0,2326 g Subst. gaben nach Zeisel 0,1862 g AgJ.

$C_{11}H_9O_8N$	Ber.	C 46,63	H 3,20	N 4,93	OCH_3	10,96
	Gef.	„ 46,63	„ 3,24	„ 4,94	„	10,58.

Das Nitromethylnoropiansäureacetat läßt sich durch Kochen in alkalischer Lösung entacetylieren und liefert die von Matthiessen und Foster[1]) sowie von Elbel[2]) auf anderen Wegen dargestellte Nitromethylnoropiansäure. Diese schmilzt bei 201—202° und gibt mit der nach Elbel aus Nitro-opiansäure dargestellten Säure keine Schmelpunktserniedrigung. Beide Proben von Nitromethylnoropiansäure zeigen eine rotviolette Eisenreaktion, die durch eine Spur Natriumcarbonat dunkler wird. Die kalt bereitete Lösung ihres Acetats gibt dagegen mit Eisenchlorid keine Reaktion; die heiß bereitete Lösung zeigt (wohl infolge spurenweiser Entacetylierung) einen schwach bräunlichen Stich.

Auch wasserhaltige Schwefelsäure führt das Acetat in die Nitromethylnoropiansäure über; denn bei der Acetylbestimmung im Natriumsalz wurde diese Säure aus dem Destillationsrückstand abgeschieden und durch den Mischschmelzpunkt nachgewiesen.

Silbersalz des Nitromethylnoropiansäureacetats. Löst man das Natriumsalz in heißem Wasser und fällt mit konzentrierter Silbernitratlösung, so erhält man das Silbersalz als gelben Niederschlag.

0,4006 g (im Vakuum bei 70° getrocknet) gaben auf nassem Weg 0,1266 g AgCl.

$C_{11}H_8O_8NAg$	Ber.	Ag 27,67	Gef. Ag 23,79.

Überführung in Nitro-opiansäureacetat. 4,51 g des trockenen Silbersalzes wurden mit 10 g Jodmethyl versetzt; es trat starke Dunkelfärbung und teilweise Auflösung ein. Das Gemisch wurde über Nacht stehen gelassen, dann vom Jodmethyl befreit und mit Benzol ausgekocht. Das Benzol nahm 3 g eines bei 126—129° schmelzenden Stoffes auf, der nach

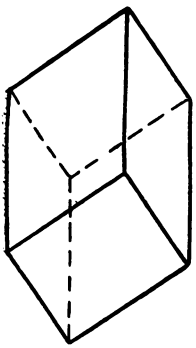
[1]) JB. 1867, 519. [2]) B. 19, 2306 (1886).

Digitized by Google

dreimaligem Umkrystallisieren aus Tetrachlorkohlenstoff den Schmelzp. 134 bis 135° zeigte und mit Nitro-opiansäureacetat keine Schmelzpunktserniedrigung gab.

III. *Nitromethylacetyl-noropiansäureacetat.*

1 g Nitromethylnoropiansäure wurde fein zerrieben und mit 10 g Acetylchlorid 1 Stunde am Wasserbad gekocht. Bei niederer Temperatur verläuft die Reaktion nur träge. Die Säure löst sich unter starker Chlorwasserstoffentwicklung. Dann wurde das Reaktionsgemisch vom Acetylchlorid durch Abdunsten an der Luft und schließlich im Vakuum befreit. Das Rohprodukt (1,18 g) schmolz bei 138 bis 141°. Durch viermaliges Umkrystallisieren aus Tetrachlorkohlenstoff wurde der konstante Schmelzp. 145—146° erhalten.



Der Stoff ist weiß, in Benzol sehr leicht löslich, viel weniger in Tetrachlorkohlenstoff, aus welchem er in glänzenden Blättchen krystallisiert. Er gibt mit Eisenchlorid keine Reaktion. Über die Krystallform verdanken wir dem verewigten Prof. Viktor von Lang folgende Mitteilung:

„Krystallsystem monoklin. $ac = 129° 18'$. $a : b = 1{,}173 : 1$.

001.110	Ber. 62° 2′,	Beob. 60° 20′ — 64°
110.1$\bar{1}$0	84° 28′	80° 40′ — 87° 10′.

Die sehr kleinen Krystalle (siehe Figur) sind äußerst schlecht ausgebildet, ganz zerklüftet usw. Die vorstehenden Bestimmungen sind daher ganz vag und die Deutung der Krystalle möglicherweise eine ganz andere."

Die Analyse zeigte, daß zwei Acetylgruppen eingetreten waren.[1])

0,1979 g Subst.: 0,3482 g CO_2, 0,0605 g H_2O.

$C_{18}H_{11}O_9N$	Ber. C 47,98	H 3,41
	Gef. „ 47,98	„ 3,42.

Durch einstündiges Kochen mit 0,1-n-Kalilauge wird der Stoff vollständig entacetyliert und gibt glatt Nitromethylnoropiansäure (Schmelzpunkt ohne weitere Reinigung 198—200°, Mischschmelzp. 200—201°).

[1]) Ähnlich verhält sich die von Zincke und Buff [A. 361, 218 (1908)] untersuchte Tribrom-formyl, 2-oxy, 5-benzoesäure.

Digitized by Google

Durch Kochen mit Wasser und Behandlung mit Salzsäure gelingt es jedoch, nur *ein* Acetyl abzuspalten; man erhält Nitromethylnoropiansäureacetat.

0,1 g wurde in der Hitze in Wasser aufgelöst, eingeengt und nach dem Erkalten mit Salzsäure versetzt. Sofort begann ein Stoff vom Schmelzp. 196—197° auszukrystallisieren. Daß Nitromethylnoropiansäureacetat vorlag, ergab der Mischschmelzp. 198—200°; mit Nitromethylnoropiansäure trat eine starke Schmelzpunktserniedrigung ein.

IV. *Nitro-opiansäure-n-methylester-diacetat.*

Die Darstellung erfolgt am besten durch Lösen des Opiansäure-n-esters in Eisessig und Essigsäureanhydrid und Zusatz von *absoluter* Salpetersäure.[1]) Über die Krystallform teilte uns Prof. Viktor von Lang folgendes mit:

„Krystallsystem monoklin. ac = 94° 18′.

$a : b : c = 0{,}9314 : 1 : 1{,}1923$.

Beobachtete Formen: 110, 101, $\bar{1}01$, 011, 111, $\bar{1}11$.

	101.10$\bar{1}$	111.110	111.11$\bar{1}$	111.011	011.$\bar{1}$11	111.$\bar{1}$11	111.1$\bar{1}$1
Ber.	75° 58′	28° 59′	59° 32′	38° 22′	40° 34′	78° 56′	70° 30′
Gef.	76° 6′	29° 10′	*59° 32′	37° 40′	41° 20′	*78° 56′	*70° 30′.

Die mit Essigsäureanhydrid und Salpetersäure dargestellten sehr kleinen gelblichen Krystalle sind Oktaeder, gebildet von den Formen (111) und ($\bar{1}$11), wobei die Flächen (011) ganz schmal auftreten. Die mit Acetylnitrat[2]) gewonnenen Krystalle sind farblos und wegen Wiederholungen schlecht meßbar; an ihnen kommen noch die Formen (110), (101), ($\bar{1}$01) als schmale Abstumpfungen der Oktaederkanten vor."

Einwirkung von äthylalkoholischem Chlorwasserstoff. 20 ccm Äthylalkohol wurden mit Chlorwasserstoff nahezu gesättigt, 0,5 g Diacetat eingetragen und bis zur völligen Auflösung (etwa 2 Minuten) erwärmt. Durch Abdunsten des Lösungsmittels bei Zimmertemperatur schieden sich 0,36 g weißer Nadeln vom Schmelzp. 94—94,5° aus; Mischschmelzpunkt mit Nitro-opiansäure-ψ-äthylester 94,5—95,5°.

Verseifung durch alkoholisches Natron. 3 g Diacetat wurden in 25 ccm Benzol gelöst und bei 60° 4 ccm einer Lösung von 2,5 g Natrium in 100 ccm absoluten Äthylalkohols eingetragen. Es trat schwache Gelbfärbung ein; das Reaktionsgemisch ging in eine dünne Gallerte über. Das Lösungsmittel wurde abgedunstet und der gelbe Rückstand durch Behandlung mit Wasser von Natriumacetat befreit. Es blieben 2,56 g vom Schmelzp. 78 bis 84°, der durch einmaliges Umkrystallisieren aus Äther auf 89—92° stieg; Mischschmelzpunkt mit Nitro-opiansäure-ψ-äthylester 91—94°.

---

[1]) Wegscheider und Müller, M. 29, 732 (1908).

[2]) M. 29, 732 (1908).

Digitized by Google

V. *Formyl-2, nitro-3, methoxy-5, äthoxy-6 benzoesäure.*

Bei Verwendung eines größeren Natriumäthylatüberschusses geht die Einwirkung auf das Nitro-opiansäure-n-methylesterdiacetat weiter. 1 g des Diacetats in 15 ccm Benzol wurde bei 60° mit 4 ccm einer 4 Tage alten Lösung von 3 g Natrium in 100 ccm Äthylalkohol versetzt. Es trat eine tiefe Dunkelfärbung ein. Nach dem Abdunsten blieb eine Schmiere zurück. Beim Verreiben mit Wasser blieb ein weißer Stoff ungelöst, der bei 80—84° schmolz und mit Nitro-opiansäure-ψ-äthylester eine Schmelzpunktserniedrigung gab. Durch Umkrystallisieren aus Petroläther entstanden schöne weiße kurze Nadeln vom Schmelzp. 87—89° (0,53 g).

Die naheliegende Annahme, daß der Nitro-opiansäure-ψ-äthylester ein Zwischenprodukt bei der Bildung des neuen Stoffs sei, wurde durch den Versuch gestützt. 1 g Nitro-opiansäure-ψ-äthylester wurden in 6 ccm Benzol gelöst, auf 50° erwärmt und mit 5 ccm einer Lösung von 3,5 g Natrium in 100 ccm absol. Äthylalkohols versetzt. Es trat sofort eine tief dunkelbraune Färbung ein. Nach 3 Minuten wurde zwecks rascher Verdunstung auf ein großes flaches Uhrglas gegossen. Beim Behandeln des Rückstandes mit Wasser blieben 0,27 g vom Schmelzp. 83—85° zurück. Durch Umkrystallisieren aus Petroläther stieg der Schmelzpunkt auf 87—88°. Der Mischschmelzpunkt mit dem aus Nitro-opiansäure-n-esterdiacetat erhaltenen, vom Nitro-opiansäure-ψ äthylester verschiedenen Stoff, lag ebenfalls bei 87 bis 88°. Die rotbraune wäßrige Lösung gab beim Ansäuern mit Salzsäure einen dichten weißen Niederschlag vom Schmelzp. 166—169°, dessen Mischung mit Nitro-opiansäure bei 143—145° schmolz. Durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Wasser stieg der Schmelzpunkt auf 174—175°. Dieser Stoff gibt mit dem Verseifungsprodukt des Esters vom Schmelzp. 87 bis 89° keine Schmelzpunktserniedrigung; er ist also die zum neuen Ester gehörende Säure. Bisweilen erhält man selbst bei milderer Einwirkung des Natriumäthylats auf Nitroopiansäure-ψ-äthylester nur die freie Nitromethyläthylnoropiansäure.

Daß in der Säure vom Schmelzp. 174—175° eine Nitromethyläthylnoropiansäure vorlag, ergab sich aus der Analyse.

I. 0,1537 g Subst.: 0,2778 g CO_2, 0,0540 g H_2O. — II. 0,2144 g Subst.: 10,2 ccm N_2 (22°, 749 mm). — III. 0,1295 g Subst.: nach Zeisel 0,2264 AgJ.

$C_{11}H_{11}O_7N = C_6H_3O_5N(OCH_3)(OC_2H_5)$.

Ber.	C	49,05	H	4,12	N	5,21	AgJ 174,6
Gef.	„	49,29	„	3,93	„	5,43	„ 174,8,

Daß der Stoff vom Schmelzp. 87—89° der Äthylester dieser Säure war, wurde durch die Veresterung der Säure erwiesen. 1 g Säure in 20 g absoluten Alkohols wurde unter Einleiten

Digitized by Google

von Chlorwasserstoff 3 Stunden gekocht, dann die Lösung etwas eingeengt. Bei Zusatz von 5 Raumteilen Wasser fiel ein gelblich weißer Stoff aus, der aus Äther in schönen langen Nadeln vom Schmelzp. 87—89° krystallisierte.

I. 0,1564 g Subst. (mit CuO gemischt): 0,2995 g CO_2, 0,0643 g H_2O. — II. 0,1570 g Subst.: 7 ccm N_2 (22°, 747 mm). — III. 0,1347 g Subst.: nach Zeisel 0,3135 g AgJ. — IV. 0,1135 g Subst.: 0,2598 g AgJ.

$C_{13}H_{15}O_7N = C_6H_2O_4N(OCH_3)(OC_2H_5)_2$

Ber.	C 52,49	H 5,09	N 4,71	AgJ 237,0
Gef.	„ 52,23	„ 4,60	„ 5,07	„ 232,7, 228,9.

Die Analysen II. und IV. wurden mit dem direkt aus Nitro-opiansäure-n-methylesterdiacetat dargestellten Ester ausgeführt.

Der in ähnlicher Weise dargestellte *Methylester* wurde aus einem Gemisch von Methylalkokol und Äther umkrystallisiert und schmolz bei 123°. Er bildet sehr feine verfilzte weiße Nadeln und ist dem Nitro-opiansäure-ψ-methylester sehr ähnlich.

I. 0,1378 g Subst. 0,2553 g CO_2. — II. 0,1663 g Subst.: 0,3076 g CO_2, 0,0625 g H_2O. — III. 0,1513 g Subst.: nach Zeisel 0,3754 g AgJ.

$C_{12}H_{13}O_7N = C_6H_2O_4N(OCH_3)_2(OC_2H_5)$

Ber.	C 50,87		H 4,63	AgJ 248,9
Gef.	„ 50,52,	50,45	„ 4,21	„ 248,1.

Konstitutionsnachweis. 1 g der Säure vom Schmelzp. 174° wurde in 15 g konz. Salzsäure aufgeschlämmt und unter Einleiten von Chlorwasserstoff 9 Stunden am Wasserbad erhitzt. Völlige Lösung trat in der fünften Stunde ein. Nachdem ein wenig eingeengt worden war, schieden sich beim Abkühlen 0,42 g unveränderte, aber minder reine Säure ab. Beim Eindampfen der Mutterlauge hinterblieben 0,46 g vom Schmelzp. 145 bis 180°. Durch wiederholtes Umkrystallisieren konnte daraus als wasserlöslichster Anteil 0,17 g Nitromethylnoropiansäure gewonnen werden (Schmelzp. 199—200°, Mischschmelzp. 200 bis 201°).

Das Disilbersalz der Nitromethylnoropiansäure, welches im folgenden beschrieben wird (1 g), wurde in 6 g Äthylalkohol verteilt und mit 2 g Jodäthyl versetzt. Die Reaktion ging ohne stärkere Wärmeentwicklung vor sich und schien nach 20 Minuten vollendet zu sein. Es wurde jedoch 14 Stunden stehen gelassen, dann mit 100 ccm Alkohol gekocht. Das ungelöste Jodsilber war frei von organischen Stoffen. Die alkoholische Lösung hinterließ eine rotbraune Schmiere, die mit

Digitized by Google

sehr verdünnter Kalilauge gewaschen wurde und nach 10 Stunden erstarrte. Das Produkt ließ sich nicht gut reinigen. Es wurde daher mit konz. Kalilauge in der Kälte verseift und gab 0,37 g einer Säure vom Schmelzp. 169—171°, die mit der Nitromethoxy-äthoxyphthalaldehydsäure den Mischschmelzp. 172 bis 173° gab.

VI. *Salze und Ester der Nitromethylnoropiansäure.*

Monokaliumsalz. Es ist eigelb (daher wohl Nitronsäuresalz) und in Wasser schwerer löslich als die Säure. Man kann daher die Nitromethylnoropiansäure aus wäßriger Lösung durch Kalizusatz fällen.

0,4522 g Subst. 0,1360 g K_2SO_4.

$C_9H_6O_7NK$ Ber. K 14,03 Gef. 13,51.

Dikaliumsalz. Versetzt man die Nitromethylnoropiansäure mit zwei Äquivalenten Kaliumhydroxyd, so bildet sich ein leicht lösliches, scharlachrotes Kaliumsalz.

0,1594 g Subst. 0,0898 g K_2SO_4.

$C_9H_5O_7NK_2$ Ber. K 24,67 Gef. 25,30.

Zusatz von Acetylchlorid zur wäßrigen Lösung des Dikaliumsalzes bewirkt Ausscheidung des gelben Monokaliumsalzes; dieses geht bei Zusatz von mehr Acetylchlorid wieder in Lösung. Das Acetylchlorid kommt daher nur in seiner Eigenschaft als gemischtes Säureanhydrid zur Wirkung.

Beide Kalisalze verpuffen beim Erhitzen.

Monosilbersalz. 6 g Nitromethylnoropiansäure wurden mit der zur Bildung des Monokaliumsalzes erforderlichen Menge Ätzkali in 100 ccm Wasser aufgekocht. Die erhaltene Lösung wurde mit der theoretischen Menge Silbernitrat (gelöst in 70 ccm Wasser) versetzt und $^1/_4$ Stunde am Brenner schwach erwärmt. Das gebildete hellschwefelgelbe Silbersalz wurde mit Wasser, absolutem Alkohol und Äther gewaschen. Ausbeute 7,6 g.

0,5458 g Subst. verbrauchten: 16,5 ccm 0,1010-n-KCNS.

$C_9H_6O_7NAg$ Ber. Ag 31,01 Gef. 32,9.

Disilbersalz. 1 g Säure wurde mit der für das Dikaliumsalz berechneten Menge Ätzkali, gelöst in 10 ccm Wasser, versetzt. Sofort bildete sich das rote Kalisalz und ging nach kurzer Zeit in Lösung. Die Lösung wurde mit Silbernitrat in 10 ccm Wasser versetzt. Der ausfallende Niederschlag wurde mit Wasser bis zum Verschwinden der Salpetersäurereaktion gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 2 g. Abweichend vom Dikaliumsalz ist das Disilbersalz grüngelb.

Da das Salz explosiv ist, wurde die Analyse in folgender Weise ausgeführt. 0,3060 g (bei 100° getrocknet) wurden mit 2 g KHO in 10 ccm Wasser versetzt, nach dem Ausfallen des Silberoxyds 1 g Weinsäure in 20 ccm Wasser zugefügt und 5 Minuten gekocht, dann das Silber abfiltriert. Spiegelbildung trat nicht ein. Im Filtrat war mit Schwefelammonium kein

Digitized by Google

Silber nachweisbar. Gefunden 0,1537 g oder 50,2 % Ag. Berechnet für $C_9H_6O_7NAg_2$ 47,45 %.

ψ-Methylester. In die Lösung von 9 g Säure in 90 g absoluten Alkohols wurde unter Erwärmen 2 Stunden Chlorwasserstoff eingeleitet, dann 12 Stunden stehen gelassen. Es schieden sich schöne Krystallnadeln vom Schmelzp. 175—176° (7,6 g) ab. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol blieb der Schmelzpunkt konstant bei 177—178°. Durch Verdünnen der Mutterlauge mit der dreifachen Menge Wasser wurden noch 0,8 g etwas unreinerer Ester erhalten (Schmelzpunkt 168—172°).

Der Ester ist farblos, in heißem Methylalkohol mit ganz schwach gelblicher Farbe leicht löslich und krystallisiert aus verdünnten methylalkoholischen Lösungen in großen Tafeln. In Wasser ist er sehr schwer mit gelber Farbe löslich. Auch an der Luft färbt sich fein verriebener Ester gelb, vielleicht infolge Einwirkung der Luftfeuchtigkeit. Mit Kalilauge gibt er ein in Wasser schwer lösliches citronengelbes Kalisalz, welches dem der Nitromethylnoropiansäure sehr ähnlich ist. Bemerkenswert ist der hohe Schmelzpunkt, wenn er auch nicht, wie bei der Nitro-opiansäure, höher liegt als der der Säure.

0,2108 g Subst.: 0,3599 g CO_2, 0,0688 g H_2O. — 0,1988 g Subst.: nach Zeisel 0,3636 g AgJ.

$C_{10}H_9O_7N = C_8H_3O_5N(OCH_3)_2$	Ber. C 47,06	H 3,56	OCH_3 24,33
	Gef. „ 46,56	„ 3,65	„ 24,16.

n-*Methylester.* 7,6 g des Monosilbersalzes der Nitromethylnoropiansäure wurden mit 60 g wasserfreien Benzols und 25 g Jodmethyl versetzt und 6 Tage stehen gelassen. Das ungelöste Silbersalz war noch explosiv, enthielt also noch organische Substanz. Die gelbe Benzollösung wurde auf 20 ccm eingeengt und schied nach 12 Stunden schöne gelbe, aus glänzenden Nadeln bestehende Drusen ab (0,40 g, Schmelzp. 136—139°). Dieser Stoff gab mit dem ψ-Ester und mit Nitro-opiansäure starke Schmelzpunktserniedrigungen (120—124°, bzw. 119 bis 127°) und ist daher wohl der n-Methylester. Der n-Methylester der Nitro-opiansäure konnte nicht vorliegen, da er bei 78° schmilzt. Der durch äußere Umstände erforderliche Abbruch der Arbeit verhinderte die völlige Reinigung und genauere Untersuchung. Die Mutterlauge gab noch 1 g eines bei 101

Digitized by Google

bis 114° schmelzenden Gemisches, welches wahrscheinlich aus dem n-Ester und aus Nitroopiansäure bestand. Denn dieser Schmelzpunkt wurde durch Beimischung des Esters vom Schmelzp. 136—139° oder von Nitro-opiansäure erhöht, durch Beimischung des ψ-Esters dagegen erniedrigt.

Um das übrig gebliebene Silbersalz vollständig umzusetzen, wurde es mit 50 g Benzol uud 15 g Jodmethyl 1 Stunde gekocht. Nach dem Einengen auf 20 ccm schieden sich 0,2 g eines gelben Stoffs vom Schmelzp. 147—150° aus, der mit den beiden Estern der Nitromethylnoropiansäure starke Schmelzpunktserniedrigungen gab, dagegen mit Nitro-opiansäure den Mischschmelzp. 152—162°. Das Silbersalz hat also zum Teil als Salz der Carbonsäure, z. T. als Salz des Nitrophenols reagiert.

Über die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Trichloräthylen;

von *Felix Kaufler.*

(Eingelaufen am 30. April 1923.)

Es ist durch Arbeiten von Krapiwin[1]), Böeseken[2]), Norris und Couch[3]), sowie Wieland und Bettag[4]) nachgewiesen worden, daß die Friedel-Craftssche Reaktion auch in der aliphatischen Reihe bei Äthylenderivaten eintritt.

Gelegentlich von Untersuchungen über die Umsetzungen der Acetylenchlorderivate, welche im Jahre 1917 im Laboratorium der Bosnischen Elektrizitäts-Aktiengesellschaft in Brückl angestellt wurden und deren Ergebnisse durch Wiederholung im Münchener Laboratorium der Dr. Alexander Wacker-Gesellschaft für elektrochemische Industrie nachgeprüft wurden, ergab sich, daß je 2 Mol. Trichloräthylen durch Aluminiumchlorid nach Art der Friedel-Craftsschen Reaktion sich kondensieren lassen. Aus dem Reaktionsgemisch, das unverändertes Aus-

[1]) Bull. Soc. Imp. nat. de Moscou 1908, 1.
[2]) R. 32, 184 (1913). [3]) Am. Soc. 42, 2329 (1920).
[4]) B. 55, 2246 (1922).

Digitized by Google

gangsprodukt und auch höher siedende Anteile und Harz enthielt, läßt sich eine Fraktion isolieren, welche nach Analyse und Eigenschaften der Zusammensetzung C_4HCl_5 entspricht. Wie leicht einzusehen, kann die Kondensation zweier Moleküle Tri zu zwei stellungsisomeren Produkten führen:

$$CHCl = CCl - CCl = CCl_2 \quad \text{und} \quad CCl_2 = CH - CCl = CCl_2,$$

von denen die erstere Form in zwei stereoisomeren Formen möglich ist. Tatsächlich war der Siedepunkt des Reaktionsproduktes unscharf, und durch wiederholte Fraktionierung konnte eine Trennung in einen niedriger und einen höher siedenden Anteil durchgeführt werden, die die gleiche Zusammensetzung zeigten.

Eine Verbindung von der Formel C_4HCl_5 ist von Nicodemus[1]) durch pyrogene Zersetzung von Trichloräthylen gewonnen worden. Der Siedepunkt seiner Verbindung ist um etwa 25° höher angegeben als den vorliegenden Verbindungen entspricht, so daß wohl verschiedene Produkte vorliegen; im übrigen ist bei der hohen Temperatur, welche Nicodemus anwendet (700°), ein Schluß auf die Struktur seiner Verbindung schwer zu ziehen. Wegen der gleichen Siedepunktsdifferenz erscheinen die hier vorliegenden Verbindungen verschieden von dem Körper C_4HCl_5, welche Zincke und Küster[2]) beschreiben.

Die aus Trichloräthylen mittels Aluminiumchlorid erhaltenen Substanzen sind ziemlich beständig und lassen sich bei Atmosphärendruck ohne merkliche Zersetzung destillieren. Bei der Einwirkung von Chlor tritt ohne Belichtung in Gegenwart von Schwefel oder Jod eine sehr langsame und präparativ kaum verwertbare Chloraufnahme ein. In Gegenwart von Eisenchlorid tritt bei 110° eine rasche Chloraufnahme ein, jedoch führt diese zu einer nahezu vollständigen Überführung der Verbindungen in Hexachloräthan.

Versuche.

500 g durch Fraktionierung gereinigtes und innerhalb 0,6° übergehendes Tri wurde mit 22 g technisch sublimiertem Aluminiumchlorid versetzt und am Rückflußkühler langsam aufgewärmt, so daß erst in einigen Stunden Kochen eintritt. Bei

[1]) J. pr. (2) **83**, 319. [2]) B. **26**, 213 (1893).

Digitized by Google

etwa 40° setzte eine merkliche Salzsäureentwicklung ein. Das Erhitzen wurde durch 15 Stunden fortgesetzt. Am Schlusse dieser Zeit hatte die Salzsäureentwicklung merklich nachgelassen und die Lösung war dunkelviolett geworden. Sodann wurde 2 mal mit Wasser ausgeschüttelt und die ölige Schicht im Vakuum destilliert. Bei 30 mm Druck ging bis etwa 30° das Tri über, sodann stieg die Temperatur rasch auf 80 und bis 100° destillierten 57 g einer farblosen, anhaftend riechenden Flüssigkeit über. Bei wiederholter Destillation ging diese bei 20 mm Druck von 85—91° über. Das spez. Gew. bei 16° war 1,626.

0,02308 g Subst.: 0,017815 g CO_2, 0,0160 g H_2O. — 0,2921 g Subst.: 0,9232 g AgCl.

C_4HCl_5	Ber. C 21,21	H 0,44	Cl 78,35
	Gef. „ 21,05	„ 0,78	„ 78,19.

Eine geringere Ausbeute, aber dafür wenig Harzbildung erhält man bei 4stündigem Rühren des Reaktionsgemisches bei 60°; bei 40° verläuft die Reaktion zu langsam, um präparativ brauchbar zu sein.

Durch fraktionierte Destillation kann dieses Gemisch zerlegt werden. Durch wiederholte Destillation wurde bei 720 mm Druck ein niedriger siedender Anteil (193—198°) zu etwa $^2/_3$ der Gesamtmenge und ein bei 198—200° übergehender Anteil (etwa $^1/_3$) erhalten.

Fraktion 193—198°, spez. Gew. 1,622 bei 16°.
0,2432 g Subst.: 0,7690 g AgCl.
Cl Gef. 78,22 Ber. 78,35.

Fraktion 198—200°, spez. Gew. 1,634 bei 16°.
0,0981 g Subst.: 0,3080 g AgCl.
Cl Gef. 77,68 Ber. 78,35.

Gegen Sauerstoff bei Temperaturen bis zu etwa 100°, der sonst hochchlorierte Produkte schnell oxydiert, sind diese Körper recht widerstandsfähig; Einwirkung von Zink zeigte keine Reduktionswirkung; durch Einleiten von Chlor in Gegenwart von Schwefel oder Jod wurde bei 60° keine nennenswerte Chloraufnahme hervorgerufen. Dagegen wurde in Gegenwart von wasserfreiem, sublimiertem Eisenchlorid (10 Proz.) im Lauf von 10 Stunden bei 110° eine Gewichtszunahme von etwa 44 Proz. beobachtet, obzwar gleichzeitig nicht unbeträchtliche Mengen von Krystallen durch das Abgas weggeführt wurden. Nach Verlauf

Digitized by Google

dieser Zeit hörte die Chloraufnahme auf und der Kolbeninhalt bestand nach Wegwaschen des Eisenchlorids der Hauptsache nach aus Hexachloräthan, welches durch Schmelzpunkt, Mischungsschmelzpunkt und Sublimationstemperatur identifiziert wurde.

Ein Kondensationsprodukt aus vier Acetessigestermolekülen, α-(1,3 Dimethyl-2-carboxy-phenyl)-β-methyl-glutaconsäure;

von *Franz Feist.*

(Mitbearbeitet von *Erich Eggert.*)

(Eingelaufen am 3. Mai 1923.)

2 Moleküle Acetessigester kondensieren sich in der Hitze bekanntlich zu Dehydracetsäure (I)[1], dagegen bei Einwirkung von konz. Schwefelsäure oder Salzsäuregas zu Isodehydracetsäure (II)[2]

I. $CH_3.C(=O)-O-CO$ / $H.C(=CO-CH.CO.CH_3)$,

II. $CH_3.C(=O)-O-CO$ / $COOH-C.C(CH_3):CH$.

Der Äthylester der letzteren kann durch Kali in zwei Richtungen gespalten werden. Verdünnte kochende Lauge erzeugt die beiden geometrisch-isomeren β-Methyl-glutaconsäuren[3] $COOH.CH_2.C(CH_3)=CH.COOH$, starkes konz. Alkali hingegen zwei von Anschütz, Bendix und Kerp[4] derart erhaltene Säuren von bisher unaufgeklärter Konstitution: eine in geringer Menge entstehende einbasische Säure $C_8H_{10}O_3$ (Schmelzp. 149°) und als Hauptprodukt eine bei 234° schmelzende. Für diese leiteten die Entdecker aus den Analysen der Säure selbst, mehrerer Salze und des neutralen Methylesters die Formel $C_{10}H_{12}O_4$ (zweibasisch) ab, doch konnte ich früher bereits durch Molekulargewichtsbestimmung des Esters zeigen, daß die Säure

[1]) Oppenheim u. Precht, B. 9, 324 (1876).

[2]) Hantzsch, A. 222, 1 (1884); Duisberg, B. 15, 1387 (1882); A. 213, 177 (1882); Feist, A. 345, 60 (1906).

[3]) Hantzsch, a. a. O.; Genvresse, A. ch. phys. (6) 24, 108 (1891); F. Feist u. Beyer, A. 345, 117 (1906).

[4]) A. 259, 153 (1890).

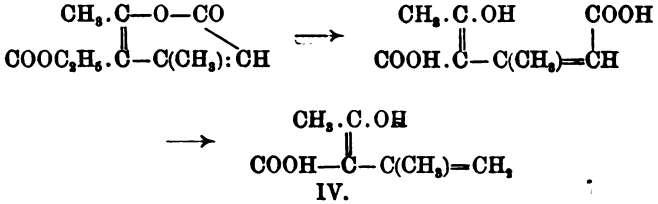
Digitized by Google

dreibasisch ist und die Formel $C_{15}H_{16}O_6$ [1]) besitzt. Die Entdecker dieser „Anschützschen Säuren" hatten, ohne weitere Versuche anzustellen, lediglich vermutungsweise geäußert, die hochschmelzende Säure könne eine Dihydro-dimethyl-phthalsäure sein (was aber schon durch meine erwähnte Molekulargewichtsbestimmung widerlegt wurde), die Säure $C_8H_{10}O_3$ vielleicht eine Methyl-uvinsäure.

Wir haben nun die Konstitution und Bildungsweise der bei 234° schmelzenden Säure aufgeklärt, wonach sie sich als ein Kondensationsprodukt aus 4 Molekülen Acetessigester, und zwar als ein kompliziert gebautes Benzolderivat erweist, dessen Aufbau höchst eigenartig vor sich geht.

Das konz. Alkali spaltet zunächst natürlich die Lactonbindung des Isodehydracetsäureesters auf und es entsteht — bei gleichzeitiger Verseifung — Oxymesitendicarbonsäure, die, wie schon Hantzsch fand, leicht Kohlendioxyd verliert und wenigstens teilweise in Oxymesitenmonocarbonsäure übergeht. Beide Säuren sind an sich Kondensationsprodukte aus 2 Mol. Acetessigsäure.

III.



IV.

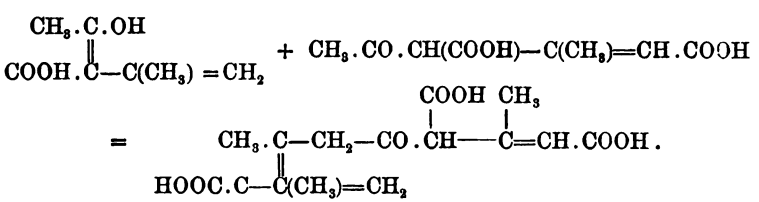
Weiterhin kondensiert sich nun 1 Molekül der Dicarbonsäure (III) mit einem Molekül der Monocarbonsäure (IV) durch die Alkaliwirkung in der Weise, daß die Methylgruppe des Acetylrestes der Säure (III), wie bei der Bildung von Mesityloxyd aus Aceton, mit dem Sauerstoffatom der Carbonylgruppe der Säure (IV) reagiert und zugleich spaltet sich ein zweites Molekül Wasser ab, so daß ein Benzolring geschlossen wird.

---

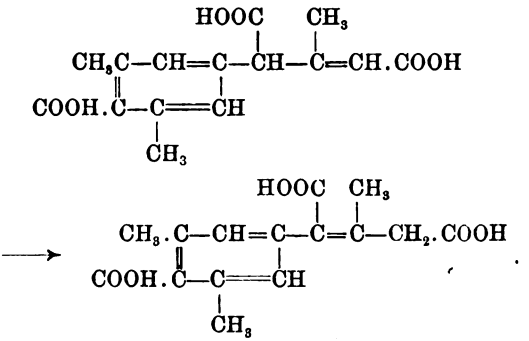
[1]) Die Molekulargewichtsbestimmung der freien Tricarbonsäure, welche früher wegen ihrer Schwerlöslichkeit nicht durchgeführt werden konnte, ergab nun nach der Rastschen Camphermethode (B. 55, 1056) die erwarteten Werte:

0,0164 g + 0,1318 g Campher; Depression 17°.
0,0138 g + 0,2130 g „ „ 8°.
$C_{15}H_{16}O_6$ M.-G. Ber. 294 Gef. 293, 319.

Digitized by Google

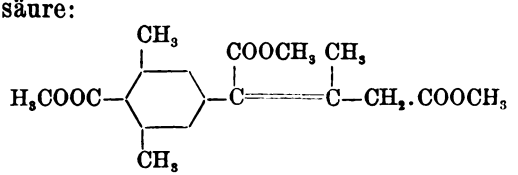


Schließlich wandert in der Seitenkette die Doppelbindung zwischen die Kohlenstoffatome, welche die Methyl- und die substituierte Phenylgruppe tragen, um derart den vollkommensten Affinitätsausgleich in einem System konjugierter Doppelbindungen herbeizuführen (vgl. A. **428**, 29 [1922]).



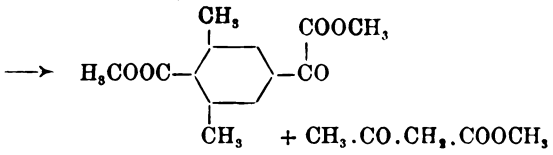
Durch den geschilderten chemischen Vorgang ist demnach eine m-Xylolcarbonsäure entstanden, welche in p-Stellung zum Carboxyl eine längere ungesättigte Seitenkette enthält, oder anders ausgedrückt: es liegt eine β-Methylglutaconsäure vor, welche in α-Stellung einen 3,5 Dimethyl-benzol-4-carbonsäurerest trägt.

Die Konstitution dieser Verbindung und somit der Chemismus ihrer Bildung ließ sich beweisen durch die glatte Spaltung ihres neutralen Trimethylesters durch Ozon. Das Ozonid, mit Wasser zersetzt, liefert Acetessigsäure-methylester und den Dimethylester der bisher unbekannten 1,3-Dimethyl-2,5-terephthalonsäure:



V.

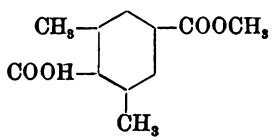
Digitized by Google



VI.

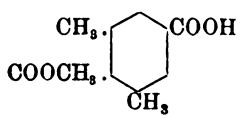
Der Dimethyl-terephthalonsäure-dimethylester gibt als Keton ein gut krystallisierendes p-Nitrophenylhydrazon und Semicarbazon; beim Kochen des Esters mit Alkali wird nur eine Carboxylgruppe verseift, die andere ist durch die zwei benachbarten Methylgruppen sterisch geschützt. Die entstandene Estersäure (Schmelzp. 108—109°) gibt ebenfalls ein krystallisiertes p-Nitrophenylhydrazon (vgl. exp. Teil).

Wird an Stelle des Trimethylesters die *freie* Anschützsche Säure ozonisiert und gespalten, so wird die aromatische Ketosäure größtenteils weiter oxydiert und man erhält die bekannte 1,3-Dimethyl-2,5-terephthalsäure. Das zweite Spaltprodukt, Acetessigsäure, ist natürlich nicht faßbar, sondern zerfällt. Die Dimethylterephthalsäure erhält man demnach begreiflicherweise auch als einziges Produkt bei der Oxydation der Anschützsäure mit Permanganat. Sie wurde durch bekannte und neue Derivate charakterisiert. Beim Verestern mit Methylalkohol und Schwefelsäure liefert sie, da ein Carboxyl sterisch geschützt ist, nur die bekannte[1]) Monomethyl-estersäure (VII), aus welcher mit Ammoniak das auch schon bekannte Monoamid entsteht. Mit Dimethylsulfat läßt sich aus dem Natriumsalz der Säure der Dimethylester gewinnen, welcher bei milder alkalischer Verseifung in die ebenfalls neue Monomethylestersäure (VIII) übergeht.



Schmelzp. 187—189°

VII.



Schmelzp. 154°

VIII.

Auch im Molekül der Anschützschen Säure selbst macht sich die sterische Hinderung in bezug auf die di-orthosubsti-

[1]) Noyes, Am. 20, 812 (1898).

Digitized by Google

tuierte Carboxylgruppe im Benzolkern bei der Veresterung geltend; ferner sind die beiden Carboxylgruppen der Seitenkette nicht mit gleicher Leichtigkeit esterifizierbar. Vermutlich ist die dem Ring nächststehende widerstandsfähiger. Man erhält demgemäß beim Verestern der Säure mit Alkohol und Schwefelsäure zunächst nur einen Monoalkylester. Ein solcher Mono*äthyl*ester entsteht, wie schon Feist und Beyer fanden, bei der Darstellung der Anschützschen Säuren aus Isodehydracetsäureester als Nebenprodukt in nicht unbeträchtlicher Menge. Ein Mono*methyl*ester (Schmelzp. 171°) wurde jetzt neu aus der Säure mit Methylalkohol und Schwefelsäure in der Kälte dargestellt. Beim Kochen der Säure mit methylalkoholischer Salzsäure entsteht eine geringe Menge des *Di*methylesters (Schmelzp. 139—140°).

Erwähnt sei noch, daß bei der Darstellung der beiden Anschützschen Säuren neben dem beschriebenen Monoäthylester ein viertes Produkt gefunden wurde, nämlich Dimethylacrylsäure, deren Bildung aus Isodehydracetsäureester ohne weiteres verständlich ist:

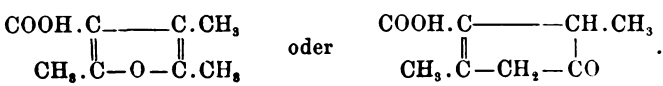
$$\begin{array}{c} CH_3.C{-}OH \\ \| \\ COOC_2H_5.C{-}C(CH_3){=}CH.COOH + 2\,H_2O \longrightarrow \\ CH_3.COOH + C_2H_5.OH + CO_2 + CH_3{-}C(CH_3){=}CH.COOH\,. \end{array}$$

Die zweite Anschützsche Säure (Schmelzp. 149°)

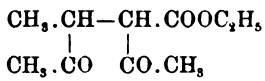
entsteht aus Isodehydracetsäureester in sehr unbefriedigender Ausbeute. Ist schon der Bildungsvorgang der vorbeschriebenen Säure $C_{15}H_{16}O_6$ recht komplizierter Art, so muß dies um so mehr der Fall bei der zweiten Säure sein. Sie hat das der Formel $C_6H_{10}O_3$ entsprechende Molekulargewicht, ist einbasisch, reduziert Permanganat nur langsam, färbt sich nicht mit Eisenchlorid und reagiert nicht mit p-Nitrophenylhydrazin, so daß das dritte Sauerstoffatom wohl brückenartig gebunden, etwa in einem Furfurankern, anzunehmen ist. Aus Isodehydracetsäure oder ihrer um ein Molekül Wasser reicheren, offenen Form kann sich eine einbasische Säure $C_6H_{10}O_3$ nur entweder durch einen Reduktionsvorgang, für welchen sich eine Erklärung kaum beibringen läßt, oder durch Synthese aus Spaltstücken des Ausgangsstoffes in irgendeiner Weise bilden.

Es ist nicht gelungen, schon der geringen verfügbaren Menge halber, dies Problem zu lösen. Anschütz, Bendix und Kerp äußerten andeutungsweise, ohne stützende Argumente dafür ins Feld führen zu können, daß die Säure vielleicht eine Methyluvinsäure sein könne, also etwa

Digitized by Google



Eine Verbindung der ersten Form suchte ich aus dem Di-aceto-n-buttersäureester



von Korschun[1]) zu gewinnen, doch ließ sich weder mit Chlorzink, noch mit Eisessig-Schwefelsäure selbst bei hoher Temperatur Wasser unter Ringschluß abspalten.

Beschreibung der Versuche.

Bei meinen früheren Untersuchungen über die Anschützschen Säuren in Gemeinschaft mit meinem Schüler O. Beyer[2]) hatten wir schon beobachtet, daß, wenn man nach der Vorschrift von Anschütz, Bendix und Kerp das erstarrte Reaktionsprodukt konzentrierten Kalis auf Isodehydracetsäureester ansäuert und das ausgeschiedene Chlorkalium und dessen wäßriges Filtrat ausäthert, man nicht die gesamten Umsetzungsprodukte erhält. Neben den beiden, aus den Ätherextrakten erzielten Anschützschen Säuren entsteht noch der Monoäthylester der hochschmelzenden Säure, welcher seiner Unlöslichkeit in Wasser und geringen Löslichkeit in Äther wegen im Chlorkalium zurückbleibt und daher von Anschütz übersehen wurde. Löst man das Chlorkalium in wenig Wasser auf, so hinterbleibt ein Gemenge dieses Esters mit hochschmelzender Säure. Durch Auskochen mit Wasser geht letztere in Lösung. Der Ester stellt eine asbestartige Masse dar, die nach öfterem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol bei 175° schmilzt und die Zusammensetzung $C_{17}H_{20}O_6 + H_2O$ besitzt. Das gebundene Wassermolekül ist fest gebunden und entweicht selbst bei mehrstündigem Erhitzen auf 112° nicht.

0,1860 g Subst.: 0,4158 g CO_2, 0,1059 g H_2O. — 0,1866 g Subst.: 0,4119 g CO_2, 0,1055 g H_2O. — 0,1371 g Subst.: 0,3022 g CO_2, 0,0730 g H_2O. — 0,1429 g Subst.: 0,3104 g CO_2, 0,0761 g H_2O.

$C_{17}H_{20}O_6 + H_2O$

Ber.	C 60,38				H 6,52				
Gef.	„ 60,95	60,20,	60,12,	59,62	„ 6,36,	6,34,	5,93,	5,96.	

[1]) B. 38, 1127 (1905); 47, 293, 306 (1914).
[2]) O. Beyer, Diss. Kiel 1906.

Digitized by Google

Die Lösung des Natriumsalzes gibt mit Mg-, Mn-, Ni-, Co- und Hg-Salzen keine Fällung; Eisenchlorid fällt braunen, Chromacetat grünen, Blei- und Zinnsalz weiße Niederschläge. Silbernitrat erzeugt einen dicken, weißen Niederschlag von der Zusammensetzung $C_{17}H_{18}O_6Ag_2$.

0,2579 g Subst.: 0,3608 g CO_2, 0,0784 g H_2O, 0,1038 g Ag. — 0,1776 g Subst.: 0,2465 g CO_2, 0,0572 g H_2O, 0,0714 g Ag.

Ber.	C 38,20	H 3,37	Ag 40,45
Gef.	„ 38,15, 37,85	„ 3,38, 3,58	„ 40,28, 40,20.

Der Ester ist also eine zweibasische Estersäure, wodurch die Tribasizität der Anschützsäure aufs neue bestätigt wird.

Die Estersäure, die am Benzolkern verestert ist, bildete sich mehrfach als Hauptprodukt bei der Spaltung des Isodehydracetsäureesters und ist wohl sicher als primäres Produkt anzusehen, aus dem weitere Alkaliwirkung die freie Anschützsche Säure erzeugt. Aus der freien Tricarbonsäure läßt sich der Trimethylester (V) billiger und bequemer bereiten, als — wie Anschütz und seine Mitarbeiter ihn zuerst darstellten — über das Silbersalz, indem man das staubtrockne Natriumsalz der Säure mit etwa der doppelten Menge Dimethylsulfat auf dem Wasserbad bei etwas vermindertem Druck, so daß die Flüssigkeit gerade siedet und das Dimethylsulfat nur langsam überdestilliert, erwärmt, dann bei gesteigertem Vakuum das überschüssige Dimethylsulfat übertreibt und den Kolbeninhalt mit abs. Äther auszieht und dessen öligen Rückstand fraktioniert. Der Trimethylester siedet zwischen 210—220° (8 mm) bzw. bei 190—210° (unter 1,5 mm Druck) als schwach gelbliches, in der Kälte erstarrendes Öl. Zur völligen Reinigung fällt man aus abs. ätherischer Lösung durch etwas zugesetzten Petroläther. Schmelzp. 71°. Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung. Ber. 334. Gef. 331, 335. Die Veresterung der Anschützschen Säure mit 3-proz. methylalkoholischer Salzsäure führt nicht zum Trimethylester; es bilden sich sirupöse Estergemische, aus welchen schwierig einheitliche Substanzen zu isolieren sind.

Bei viertägigem Verweilen von 2 g Säure in 20 g solcher Salzsäure und üblicher Aufarbeitung erhält man eine von Sirup durchsetzte, weiße Krystallmasse. Aus Wasser umkrystallisiert, schmilzt die Verbindung bei 171°, wird bei höherem Erhitzen wieder fest und schmilzt dann erst wieder bei 228°. Der Ana-

Digitized by Google

lyse nach liegt eine Monomethylestersäure vor, welche die Estergruppe jedenfalls in der Seitenkette enthält.

0,1048 g Subst.: 0,2374 g CO_2, 0,0574 g H_2O. — 0,1223 g Subst. 0,2811 g CO_2, 0,0683 g H_2O. — 0,1214 g Subst.: 0,2783 g CO_2, 0,0663 g H_2O.

$C_{16}H_{18}O_6$ Ber. C 62,42 H 5.89
Gef. „ 61,49, 62,70, 62,54 „ 6,13, 6,25, 6,11.

0,1264 g verbrauchten 8,4 ccm n/10-NaOH (ber. 2 bas. 8,23 ccm).
0,2005 g „ 13,15 ccm „ („ „ 13,15 ccm).

Bei fünfstündigem Sieden von 2 g Anschützsäure in 45 ccm 3-prozentiger Methylalkoholsalzsäure bekommt man einen braunen Sirup, der beim Verreiben mit einem Tropfen Methylalkohol langsam erstarrt und am besten aus ganz verdünnter Essigsäure gereinigt wird. Weiße Säulen. Schmelzp. 139 bis 140°, die Menge war aber sehr gering. Vermutlich hat man es hier mit der Dimethylestersäure zu tun.

Dimethylacrylsäure als Nebenprodukt der Isodehyracetsäurespaltung findet sich in den sirupösen Mutterlaugen der beiden Anschützsäuren und kann durch Vakuumdestillation daraus isoliert werden. Nach einem Vorlauf von Essigsäure geht bei 90—110° (14 mm) eine in der Vorlage rasch erstarrende Fraktion über. Aus Wasser umkrystallisiert, schmilzt die Säure bei 68°. Sie reduziert Permanganat.

0,1124 g Subst.: 0,2481 g CO_2, 0,0835 g H_2O. — 0,1102 g Subst.: 0,2420 g CO_2, 0,0813 g H_2O.

$C_5H_8O_2$ Ber. C 60,00 H 8,00
Gef. „ 60,21, 59,91 „ 8,31, 8,26.

Ozonspaltung der freien Anschützschen Tricarbonsäure (Schmelzp. 234°).

Gleichgültig, ob die Säure in Essigester, Chloroform oder mit Alkali neutralisiert in wäßriger Lösung ozonisiert wurde, entstand beim Zersetzen des Ozonids mit Wasser eine sehr schwer lösliche, hochschmelzende Dimethylbenzoldicarbonsäure, welche sich, zunächst überraschenderweise, als die von Jannasch und Weiler beschriebene 1,3-Dimethylbenzol-2,5-Dicarbonsäure entpuppte. Als Nebenprodukte wurden festgestellt: in allen Fällen Essigsäure; ferner, beim Ozonisieren in Essigester, geringe Mengen von Aceton, das dem abdestillierten Lösungsmittel durch Ausschütteln mit Wasser entzogen werden und als p-Nitrophenylhydrazon (Gef. 21,87; Ber. 22,35) als solches

Digitized by Google

ermittelt werden konnte. In den Filtraten der gefällten Dimethylterephthalsäure lassen sich außerdem Verbindungen ketonartigen Charakters mittels p-Nitrophenylhydrazin zur Abscheidung bringen, jedoch nicht in analysenreiner Form voneinander trennen. Die erhaltenen Werte zeigen aber unzweifelhaft, daß Nitrophenylhydrazone von Zwischenstadien des Abbaus der Anschützsäure zur Dimethylterephthalsäure vorliegen, welche Annahme dann auch, wie eingangs auseinandergesetzt wurde, durch die Ozonidspaltung des Trimethylesters der Anschützsäure (vgl. S. 62) vollauf bestätigt wurde.

Ich greife von den Versuchen die Ozonidspaltung der mit Alkali neutralisierten wäßrigen Lösung der Anschützsäure heraus.

13 g Säure wurden mit etwas weniger als der berechneten Menge $^n/_{10}$-Natronlauge versetzt und ohne Kühlung 84 Stunden mit Ozon behandelt. Die hellgelbe, karamelartig riechende Lösung gibt die Wasserstoffsuperoxydreaktion nicht, reduziert Fehlingsche und ammoniakalische Silbernitratlösung sofort in der Kälte, gibt mit Silbernitrat einen weißen Niederschlag, bräunt sich auf Alkalizusatz. Mit der berechneten Menge Schwefelsäure angesäuert, scheidet sich eine Säure als flockige Fällung ab. Rohschmelzpunkt 290°; mehrfach aus Wasser umgelöst, worin sie sehr schwer löslich ist, schmilzt sie bei 301° (Jannasch und Weiler geben 297—298°) an. Die wäßrige Lösung gibt keine Fällung mit p-Nitrophenylhydrazin.

0,1429 g Subst.: 0,3230 g CO_2, 0,0661 g H_2O.

$C_{10}H_{10}O_4$	Ber. C 61,85	H 5,15
	Gef. „ 61,64	„ 5,14.

Das Gemisch dieser Verbindung mit Dimethylterephthalsäure, welche durch Oxydation der Anschützsäure mittels Permanganat (siehe weiter unten) gewonnen war, gab keine Schmelzpunktsdepression.

Aus dem Filtrat der Säure zieht Äther eine geringe Menge eines stark nach Essigsäure riechenden, rasch erstarrenden Öls aus. Oxalsäure war nicht darin nachweisbar. Das Filtrat gab mit p-Nitrophenylhydrazin in salzsaurer Lösung sofort einen lebhaft rotgefärbten Niederschlag. Er löst sich größtenteils mit blutroter Farbe in Natrium-acetatlösung auf. Ungelöst bleibt ein *rotes Hydrazon*, leichtlöslich in Alkohol, Aceton, Essigäther, Pyridin, kaum löslich in Benzol und Lygroin, mäßig löslich in Methylalkohol. Aus Chloroform-Methylalkoholgemisch umgelöst, schmilzt bei

Digitized by Google

170° unter Zersetzung. In Sodalösung löst es sich schwierig mit hellgelbbrauner, in Ammoniak leicht mit brauner Farbe. Die Lösung in Natronlauge ist tiefindigoblau, wird bei längerem Stehen grün, beim Verdünnen violett, dann braunviolett.

Aus der Natrium-acetatlösung fällt Salzsäure ein *hellgelbes Hydrazon*, leichtlöslich in Methylalkohol, Alkohol, Chloroform, in Soda und Ammoniak ebenso mit brauner Farbe, in Natronlauge bordeauxrot, beim Verdünnen gelb. Die Verbindung zersetzt sich bei 179°.

Oxydation der Anschützschen Tricarbonsäure mit Permanganat.

1,3-Dimethyl-2,5-terephthalsäure. 12 g Säure, aus alkalischer Lösung mit Schwefelsäure feinverteilt gefällt, verbrauchten rund 2600 ccm 2prozentiger $KMnO_4$-Lösung. Das schwer lösliche Produkt wird abgesaugt (das Filtrat gibt an Äther kaum etwas ab), mit schwefliger Säure von Braunstein befreit und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Schmelzp. 301°. Die Säure ist schwerlöslich, auch in heißem Wasser, leicht löslich in Äther, Aceton, Alkohol. Sie sublimiert schwer in wolligen Nädelchen. Schmelzp. 300—301°.

0,1595 g Subst.: 0,3656 g CO_2, 0,0796 g H_2O. — 0,1616 g Subst.: 0,3725 g CO_2, 0,0804 g H_2O.

$C_{10}H_{10}O_4$ Ber. C 61,85 H 5,15
Gef. „ 62,51, 62,86 „ 5,54, 5,52.

0,2178 g in 16,19 g Aceton gaben 0,138° Siedepunktserhöhung,
0,3779 g „ 24,62 g „ „ 0,135° „

Mol.-Gew. Ber. 194 Gef. 175,4, 204,6.

Das *Calciumsalz*, durch Neutralisation mit Calciumcarbonat bereitet ist sehr wasserlöslich. Nach Jannasch und Weiler enthält es 2 Mol. Wasser, nach meinen Beobachtungen 8 Mol.

0,2093 g Salz verloren, bei 160° getrocknet, 0,0800 g u. gaben 0,0710 g $CaSO_4$,
0,3339 g „ „ „ 160° „ 0,1245 g „ „ 0,1141 g „

$C_{10}H_8O_4Ca + 8$ aq Ber. H_2O 38,29 Ca 10,63
Gef. „ 38,22, 37,28 „ 9,98, 10,05.

$C_{10}H_8H_4Ca$ Ber. Ca 17,24 Gef. 16,15, 16,02.

Das *Bariumsalz*, ebenfalls sehr leicht löslich, krystallisiert mit 3 Mol. Wasser in federförmigen Krystallen.

0,3117 g Salz verloren bei 150° 0,0453 g und gaben 0,1900 g $BaSO_4$.

$C_{10}H_8O_4Ba + 3$ aq Ber. H_2O 14,09 Ba 35,77
Gef. „ 14,35 „ 35,38

$C_{10}H_8O_4Ba$ Ber. Ba 41,64 Gef. 41,31.

Digitized by Google

Das *Silbersalz*, aus dem Baryumsalz mit Silbernitrat als dicker, weißer Niederschlag gefällt, wurde mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen.

0,1441 g Salz: 0,1574 g CO_2, 0,0295 g H_2O. — 0,5234 g Salz: 0,2780 g Ag.

$C_{10}H_8O_4Ag_2$	Ber. C 29,41	H 1,96	Ag 52,94
	Gef. „ 29,79	„ 2,27	„ 53,11.

1,3-Dimethylbenzol-5-carboxymethyl-2-carbonsäure (Formel VII) durch Verestern der Dimethylterephthalsäure — aus der Ozonidspaltung gewonnen — mit Methylalkohol und konz. Schwefelsäure. Seidige Nadeln. Schmelzp. 187°.

0,1006 g Subst.: 0,2312 g CO_2, 0,0537 g H_2O.

$C_{11}H_{12}O_4$	Ber. C 63,46	H 5,77
	Gef. „ 62,60	„ 5,93.

1,3-Dimethylbenzol-2,5-dicarbonsäure-5-monamid, aus vorstehender Estersäure nach Noyes' Vorschrift bereitet. Weiße Nadeln (aus Wasser). Schmelzp. 246°.

0,1071 g Subst.: 0,2428 g CO_2, 0,0526 g H_2O. — 0,1572 g Subst.: 10,0 ccm N (20°, 770 mm).

$C_{10}H_{11}O_3N$	Ber. C 62,2	H 5,7	N 7,25
	Gef. „ 61,9	„ 5,5	„ 7,38.

1,3-Dimethylbenzol-2,5-dicarbonsäure-dimethylester wurde aus der Noyesschen Estersäure (Schmelzp. 187°) bereitet, indem deren bei 120° getrocknetes Natriumsalz 2 Stunden mit überschüssigem Dimethylsulfat bei geringem Minderdruck gekocht wurde. Dann wurde bei 10 mm Druck und 80° abdestilliert, der Rückstand mit Äther erschöpft und der Ätherrückstand fraktioniert. Bei 165—167° (14 mm) siedet der Dimethylester über und erstarrt sogleich in schönen Blättern. Schmelzp. 73° (aus Methylalkohol).

0,1223 g Subst.: 0,2894 g CO_2, 0,0711 g H_2O.

$C_{12}H_{12}O_4$	Ber. C 64,80	H 6,31
	Gef. „ 64,56	„ 6,36.

0,0065 g Subst. in 0,1039 g Campher (Schmelzp. 177°), Depression 10°.

Mol.-Gew. Ber. 222 Gef. 250.

1,3-Dimethylbenzol-2-carboxymethyl-5-carbonsäure (Formel VIII). Aus dem Dimethylester durch einstündiges Kochen mit wäßrigem Kali in geringem Überschuß und Ausfällen mit Salzsäure. Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp. 154°.

Digitized by Google

0,1003 g Subst.: 0,2324 g CO_2, 0,0550 g H_2O.

$C_{11}H_{12}O_4$	Ber. C 63,45	H 5,77
	Gef. „ 63,21	„ 6,14.

0,0445 g Subst.: mit 2,10 ccm n/10-NaOH titriert. (Ber. 1 bas. 2,14 ccm.)

Weit glatter als mit der freien Tricarbonsäure verlief die

Ozonspaltung des Trimethylesters der Anschützschen Säure.

7 g Ester in 40 ccm Cyclohexan suspendiert, wurden 15 Stunden mit alkalisch gewaschenem Ozon bei gewöhnlicher Temperatur behandelt, bis klare Lösung entstanden war, an deren Boden sich ein schweres, gelbes Öl abgesetzt hatte. Dieses — das Ozonid — ist nicht explosiv, verbrennt angezündet lebhaft und zersetzt sich bei längerem Stehen, wobei der unten beschriebene Ketonsäureester zurückbleibt (Schmelzpunkt 51°).

0,0958 g Subst.: 0,1900 g CO_2, 0,0483 g H_2O.

$C_{18}H_{22}O_9$	Ber. C 56,5	H 5,7
	Gef. „ 54,1	„ 5,6.

Das Ozonid wurde durch Schütteln und mehrtägiges Stehenlassen mit der zehnfachen Menge Wasser zersetzt, dann wurde ausgeäthert. Die wäßrige Schicht, mit Bicarbonat neutralisiert, gab nur einen geringen Verdampfungsrückstand von Natriumacetat (Kakodylreaktion). — Die Ätherlösung, mit Bicarbonat entsäuert, hinterließ nach Entfernen des Lösungsmittels ein gelbes Öl, welches durch Destillation bei 12 mm Druck zuerst 0,5 g bei 61—63° siedenden, fruchtartig riechenden *Acetessigsäure-methylesters* lieferte, der mit Eisenchlorid die Kirschrotfärbung gab.

0,1646 g Subst.: 0,3135 g CO_2, 0,1065 g H_2O. — 0,0761 g Subst.: 0,1475 g CO_2, 0,0482 g H_2O.

$C_5H_8O_3$	Ber. C 51,72	H 6,90
	Gef. „ 51,96, 51,91	„ 7,24, 6,94.

Nach Übergang des Acetessigsäure-methylesters stieg die Temperatur rasch auf 193°, worauf bis 205° die Hauptmenge als gelbliche, bald zu einem festen Körper erstarrende, Flüssigkeit überging. Aus der Lösung in wenig Äther mit Petroläther gefällt und dann noch aus Methylalkohol umkrystallisiert,

Digitized by Google

schmolz die Verbindung bei 52°. Die schönen langen Nadeln sind *Dimethyl-terephthalonsäure-dimethylester* (Formel VI).

0,1697 g Subst.: 0,3878 g CO_2, 0,0895 g H_2O. — 0,1345 g Subst.: 0,3062 g CO_2, 0,0719 g H_2O.

$C_{13}H_{14}O_5$	Ber. C 62,4		H 5,6
	Gef. „ 62,34, 62,09		„ 5,86, 5,94.

Als aromatischer α-Ketonsäureester zeigt die Verbindung ebenso wie Claisen es bei der Phenylglyoxylsäure konstatierte, die charakteristische tiefrote Färbung beim Versetzen der benzolischen Lösung mit konz. Schwefelsäure, welche bald in Violett übergeht. Auf Wasserzusatz wird die Benzolschicht carminrot. Die Ketonnatur des Esters wird durch folgende Derivate bestätigt.

p-Nitrophenylhydrazon $COOCH_3.(CH_3)_2.C_6H_2.C(COOCH_3)=N.NH.C_6H_4.NO_2$.

Ketonsäureester, in methylalkoholischer Lösung, mit etwas mehr als der berechneten Menge p-Nitrophenylhydrazin, in salzsaurem Methylalkohol gelöst, versetzt, verbinden sich quantitativ zu dicker, gelber Fällung des Hydrazons, welches aus Methylalkohol in hellgelben Nadeln, Schmelzp. 166°, krystallisiert.

0,1006 g Subst.: 0,2168 g CO_2, 0,0480 g H_2O. — 0,0909 g Subst.: 8,8 ccm N (19°, 748 mm).

$C_{19}H_{19}O_6N_3$	Ber. C 59,2	H 4,93	N 10,9
	Gef. „ 58,8	„ 5,34	„ 11,14.

Semicarbazon $COOCH_3.(CH_3)_2.C_6H_2.C(COOCH_3) = N.NH.CO.NH_2$.

0,2 g Ester, in wenig Methylalkohol gelöst, mit einer methylalkoholisch-wäßrigen Lösung von Semicarbazin-chlorhydrat und etwas Natriumacetat versetzt, scheiden einen geringen weißen Niederschlag ab, der sich nach 12 Stunden beträchtlich vermehrt. Glänzende Prismen und Blättchen. Schmelzp. 183—184°.

0,0500 g Subst.: 5,9 ccm N (19°, 755 mm).

$C_{14}H_{17}O_5N_3$	Ber. N 13,68	Gef. N 13,70.

Wird der Dimethyl-terephthalonsäure-dimethylester (1 g) mit methylalkoholischer Kalilösung (0,3 g KOH) gelöst, so krystallisiert nach kurzer Zeit das Kaliumsalz der Monomethylestersäure. Die daraus isolierte Säure

$$COOCH_3.(CH_3)_2.C_6H_2.CO.COOH + H_2O$$

schmilzt bei 78°, die wasserfreie Säure bei 108—109°.

0,3354 g Subst. verloren im Vakuum (1 mm) 0,0228 g an Gewicht = 6,8 Proz. (Ber. 1 aq. = 7,6 Proz.). — 0,1148 g getrocknete Subst.: 0,2560 g CO_2, 0,0552 g H_2O.

Digitized by Google

$C_{12}H_{12}O_5$ Ber. C 61,0 H 5,1
Gef. „ 60,84 „ 5,38.

0,0879 g Subst. verbrauchten 3,65 ccm $^n/_{10}$-NaOH (Ber. 1 bas. 3,72 ccm).

Das *p-Nitro-phenylhydrazon* dieser Estersäure fällt sogleich als gelber Niederschlag beim Mischen der wäßrigen Lösung des Kalisalzes mit p-Nitrophenylhydrazin-Chlorhydratlösung. Nach mehrmaligem Umlösen aus Methylalkohol, worin sie ziemlich schwer löslich ist, und Fällen aus Eisessiglösung mit Wasser, sintert die Verbindung bei 180° und zersetzt sich bei 210°.

0,0810 g Subst.: 7,9 ccm N (19°, 748 mm).
$C_{18}H_{17}O_6N_3$ Ber. N 11,3 Gef. 11,22.
0,0191 g Subst. in 0,2121 g Campher, Depression 9°.
Mol.-Gew. Ber. 371 Gef. 400.

Kiel, Chem. Institut der Universität.

Neue Untersuchungen mit Diazomethan; zugleich ein Beitrag zur Kenntnis des Alloxantins;

von *Heinrich Biltz* und *Hans Paetzold.*

[Aus dem chemischen Institute der Universität zu Breslau.]

(Eingegangen am 4. Mai 1923.)

Die ursprünglich auseinander liegenden Arbeitsgebiete von Herrn Herzig und H. Biltz trafen sich in den letzten Jahren, als wir beide uns für die Einwirkung von *Diazomethan* auf stickstoffhaltige Stoffe interessierten. Herr Herzig erkannte, daß am Stickstoff stehender Wasserstoff nicht ohne weiteres durch Diazomethan methyliert wird, sondern daß aktivierende Nachbarn dazu erforderlich sind, namentlich Sauerstoff. In diesem Zusammenhange wird unsere Beobachtung interessieren, daß Diazomethan nicht auf *Hexamethylentetramin* wirkt. Und das führte ihn dazu, Diazomethan auf einige Ureide, wie Barbitursäure und Alloxan einwirken zu lassen.[1]) Im Breslauer Laboratorium waren wir anderseits bei unseren Untersuchungen in

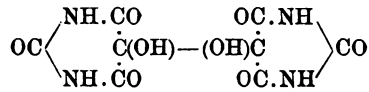
[1]) J. Herzig, Zeitschr. f. physiol. Chem. 111, 226 (1920), 117, 13 (1921).

Digitized by Google

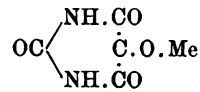
der Purinchemie, in deren Verlaufe wir sehr verschiedene Alkylierungsmittel anzuwenden hatten, ebenfalls dazu gekommen, die Wirkung von Diazomethan auf die uns beschäftigenden Stoffe zu prüfen, z. B. auf Harnsäuren, ihre Glykole und deren Voll- und Halbäther[1]), auf Barbitursäure[2]), auf 5-Oxy-hydantoin und Leukotursäure[3]), auf 5-Oxy-1,3-dimethyl-hydantoin[4]), auf 3-Methyl-allantoxaidin[5]), auf 1,6-Dimethyl-allantoin[6]), auf Glykokoll[7]). Diese Untersuchungen sind fortgesetzt worden. Einen zum Abschlusse gekommenen Abschnitt Herrn Herzig und den übrigen Fachgenossen in diesem Festbande der Annalen vorzulegen, ist uns eine Freude.

Unsere Untersuchung nahm ihren Ausgang vom *Alloxantin*. Wir hofften, daß dieser merkwürdige, in seinem Aufbau immer noch nicht völlig aufgeklärte Stoff unter dem Einflusse von Diazomethan Methyle nicht nur an den vier Stickstoffatomen aufnehmen würde, sondern auch an Sauerstoff und vielleicht dadurch in sich soweit gefestigt werden würde, daß sich eine weitere Untersuchung ohne Spaltung in die Komponenten ermöglichen ließe; oder daß aus Zahl und Stelle der an Sauerstoff tretenden Methyle ein Entscheid zwischen den Alloxantinformeln zu treffen sei. In Betracht kommt die alte Pinakonformel (1.), für die neuerdings Hantzsch[8]) unter der Annahme, daß sie bei der Salzbildung eine symmetrische Spaltung in zwei Hälften mit je einem dreiwertigen Kohlenstoffatome erfahre (2.), eintritt

1.



2.

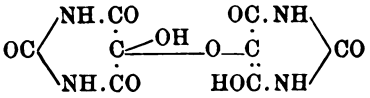


Ferner die Formel von Piloty[9]) (3.) und die von Slimmer und Stieglitz[10]) (4.) die zueinander im Verhältnisse von Enol-

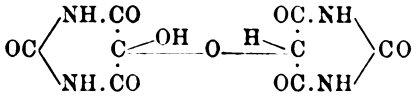
[1]) H. Biltz, Fr. Max, B. **53**, 2327 (1920).
[2]) H. Biltz, H. Wittek, B. **54**, 1039 (1921).
[3]) H. Biltz, M. Kobel, B. **54**, 1820, 1828 (1921).
[4]) H. Biltz, D. Heidrich, B. **54**, 1833 (1921).
[5]) H. Biltz, R. Robl, B. **54**, 2450 (1921).
[6]) H. Biltz, Fr. Max, B. **54**, 2476 (1921).
[7]) H. Biltz, H. Paetzold, B. **55**, 1067 (1922).
[8]) A. Hantzsch, B. **54**, 1271 (1921).
[9]) O. Piloty, A. **333**, 57 (1904).
[10]) M. Slimmer, J. Stieglitz, Am. **31**, 661 (1904).

Digitized by Google

3.



4.



zu Ketoform stehen. Schließlich die Auffassung von Willstätter und Piccard[1]), die dem Alloxantin eine chinhydronartige Formulierung zuweist, die aber für Tetramethyl-alloxantin versagt, weil hier ein aromatischer Aufbau des Dialursäure-Teils unmöglich erscheint. Auch die Oxoniumsalzformel Richters[2]) ist erledigt, weil nach den Untersuchungen von Biilmann und Bentzon[3]) ein Alloxan-Kation, wie es für sie erforderlich ist, nicht existiert.

Die Schwierigkeit in der Konstitutionsaufklärung des Alloxantins beruht auf seiner großen Spaltbarkeit in Alloxan und Dialursäure, die nach Biilmann und Bentzon in gesättigter wäßriger Lösung fast 80 Proz. beträgt. Hier konnte Diazomethan helfen. Gerade Diazomethan, das sogar auf so wenig lösliche Stoffe wie Harnsäure unter Ausschluß von Wasser einwirkt, schien das geeignete Mittel, Alloxantin ohne Spaltung umzusetzen.

Unsere Versuche bestätigten zunächst die Erwartung, daß Diazomethan die vier am Stickstoff stehenden Wasserstoffe ersetzen würde. Wir bekamen ein gleiches Umsetzungsprodukt, als wir Tetramethyl-alloxantin mit Diazomethan behandelten. Zur Ersparung von Diazomethan wählten wir deshalb für die meisten unserer Versuche Tetramethyl-alloxantin als Ausgangsmaterial.

Im übrigen erfüllten sich aber unsere Erwartungen nicht, Alloxantin spaltet auch bei Ausschluß von Wasser. Es entstehen zwei Methylierungsprodukte, von denen das eine bei 170°, das andere bei 59° schmilzt. Und diese selben Stoffe entstehen bei gleicher Behandlung mit Diazomethan, der erste aus Alloxan, der zweite aus Dialursäure. Eine unmittelbare Aufklärung der Alloxantinformel war somit nicht erreicht, sondern nur in einem neuen, besonders eindrucksvollem Beispiele gezeigt, daß die Komponenten des Alloxantins zu diesem ganz besonders locker verbunden sind.

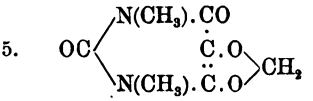
---

[1]) R. Willstätter, J. Piccard, B. **41**, 1464 Anm. 2 (1908).
[2]) M. M. Richter, B. **44**, 2155 (1911).
[3]) E. Biilmann, J. Bentzon, B. **51**, 522 (1918).

Digitized by Google

Das *Methylierungsprodukt des Alloxans* vom Schmelzp. 170° besitzt die Formel $C_7H_8O_4N_2$. Da derselbe Stoff aus N-N'-Dimethyl-alloxan mit Diazomethan entsteht, enthält er zwei Methyle an den zwei Stickstoffen. Das dritte der eingetretenen Kohlenstoffatome kann aber nicht als Methyl eingetreten sein; denn dazu fehlt es an Wasserstoff. Auch ist nicht zu erkennen, an welchem Platze ein solches drittes Methyl stehen könnte. Diazomethan muß somit in einer ganz sonderbaren, bisher noch nicht beobachteten Weise eingewirkt haben. Wenn man die Formeln von Dimethyl-alloxan-anhydrid $C_6H_6O_4N_2$ und unserem neuen Stoffe $C_7H_8O_4N_2$ vergleicht, zeigt sich ein Unterschied von CH_2. Und das führte zu der Auffassung, daß ein cyclischer *Methylenäther eines 1, 3-Dimethyl-5, 6-dioxy-uracils* (5.) vorliegt.

5.



Nur entfernt vergleichbar ist die Bildung von Methylenverbindungen aus Phenylhydroxylamin und Substitutionsderivaten mit Diazomethan, die Bamberger und Tschirner[1]) untersuchte; dabei werden 2 Mol. Phenylhydroxylamin unter Austritt von Wasserstoff durch Methylen an den Stickstoffen verknüpft:

$$C_6H_5.N(OH)—CH_2—N(OH)C_6H_5.$$

Denselben Methylenäther wie wir hatte schon Herr Herzig in sehr kleiner Menge bei der Einwirkung von Diazomethan auf Alloxan erhalten. Die wenigen Kryställchen, die er bekam, schmolzen bei 166—169°. Hauptprodukt war ein nicht krystallisierbarer Sirup. Zur Aufklärung reichte sein Material nicht aus. Unsere besseren Erfolge erklären sich wohl daraus, daß wir, gestützt auf die hiesigen Erfahrungen, ein reineres Alloxan als Ausgangsstoff verwandten und aus ihm den Methylenäther glatt als einziges Umsetzungsprodukt in guter Ausbeute erhielten. Trotz dieser Schwierigkeiten war es Herzig gelungen, Wesentliches an seinem Präparate zu erkennen: so, daß die im Mikromaßstabe ausgeführte Analyse nicht zu einer naheliegenden Formel führt, daß der Stoff nicht, wie ursprünglich zu erwarten war, Methoxyl enthält; daß anderseits aber Diazomethan nicht

[1]) E. Bamberger, F. Tschirner, B. **33**, 955 (1900).

Digitized by Google

nur auf Stickstoff, sondern auch noch in anderer Weise eingewirkt haben müsse. All das haben unsere, unter günstigeren Bedingungen durchgeführten Versuche bestätigen und aufklären können.

Für die von uns aufgestellte Konstitutionsformel sprach sehr wesentlich die Tatsache, daß sich aus unserem Stoffe *Formaldehyd* abspalten ließ; so schon beim Aufbewahren oder bei kurzem Erwärmen seiner wäßrigen Lösung. Der Aldehyd war dann mit fuchsinschwefliger Säure nachzuweisen. Durch den cyklischen Aufbau erklärt sich die große Beständigkeit; so gegen Säuren, Oxydations- und Reduktionsmittel: Abrauchen mit konzentrierter Salpetersäure auf dem Wasserbade änderte nicht; ebensowenig Erhitzen mit Eisessig und Perhydrol; Natrium wirkte nicht auf seine kochende alkoholische Lösung. Dagegen war der Stoff, wie auch sonst Methylenäther, gegen Laugen empfindlich. Eigenartig und interessant war, daß die Methylenbrücke durch Halogenwasserstoff aufgespalten werden konnte, ohne daß Kohlenstoff austrat. Es entstand ein um ein Mol. Halogenwasserstoff und ein Mol Wasser reicheres Produkt, aus dem bei vorsichtigem Erwärmen das Wasser abgespalten werden konnte. Es ist somit als weniger fest gebunden anzusehen; etwa ebenso fest als das eine Mol. Wasser im Alloxanmonohydrate. Da schließlich das Halogen fest gebunden ist, so daß es durch Silbernitrat nicht ohne Zerstörung des Stoffes nachweisbar ist, ergibt sich für den hydratisierten Chlorstoff die Formel 6, und für das Anhydrid die Formel 7.

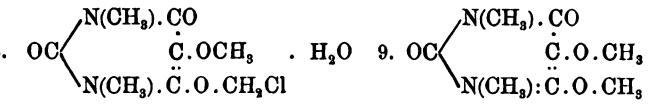
6. $OC\begin{cases} N(CH_3).CO \\ CO.H_2O \\ N(CH_3).C(H).O.CH_2Cl \end{cases}$ 7. $OC\begin{cases} N(CH_3).CO \\ CO \\ N(CH_3).C(H).O.CH_2Cl \end{cases}$

Möglich erscheint auch eine Aufspaltung, durch die das Chlormethoxyl an das mittlere der drei Kohlenstoffatome zu stehen kommt. Wir bevorzugen die in Formel 6 wiedergegebene, weil sie die alloxanartige Bindung des Wassers ebenso wie beim Alloxan zu erklären gestattet. Auffallend ist die Aufspaltung des cyklischen Methylenäthers unter milden Bedingungen, während aromatische Methylenäther sich selbst gegen heiße Jodwasserstoffsäure beständig erweisen.

Der Chlormethyl-äther wirkt erneut auf Diazomethan. Dabei entsteht ein weiteres Methyl, das zweifellos nach Enoli-

Digitized by Google

sierung des mittleren CO mit dem benachbarten Wasserstoff an dem so gebildeten, mittelständigem Hydroxyle seinen Platz hat (8). Der Stoff enthält noch ein Mol. Wasser fest gebunden,

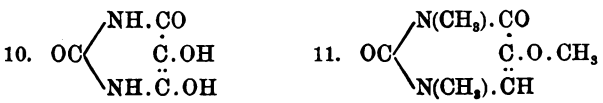


das nach unserer Auffassung an die Doppelbindung angelagert ist.

Das *Methylierungsprodukt der Dialursäure* vom Schmelzpunkte 59° entsprach der Formel $C_8H_{12}O_4N_2$. Dialursäure hat somit 4 Methyle aufgenommen. Von diesen haben zwei ihren Platz an Stickstoff, da der gleiche Stoff aus N.N'-Dimethyldialursäure zu erhalten ist. Das dritte Methyl steht unzweifelhaft im Hydroxyle an 5. Die Stelle des vierten Methyls schließlich kann nur in einem weiteren Hydroxyle sein, das durch Enolisierung an 5,6 entsteht. In der Tat treten bei milder Einwirkung von Jodwasserstoff unter den Bedingungen der Zeiselschen Methoxylbestimmung angenähert zwei, bei energischer Einwirkung aber quantitativ vier Methyle aus. Daraus ergibt sich die Formel 9.

Der gleiche Dimethyläther hätte aus *Isodialursäure* mit Diazomethan entstehen können, wobei die Isodialursäure in der Form eines Dioxyuracils (10) zur Einwirkung käme. Die Methylierung machte Schwierigkeit. Erst aus entwässerter Isodialursäure war ein krystallisierter Stoff vom Schmelzp. 127° zu erhalten, der sich vor der Hand nicht weiter reinigen ließ. Die Analyse des Rohproduktes führte zu dem Schlusse, daß 1 Mol. Diazomethan ohne Stickstoffaustritt angelagert ist. Die weitere Untersuchung wurde auf spätere Zeit verschoben und soll mit einer näheren Untersuchung der Isodialursäure verbunden werden.

Dagegen ließ sich *Isobarbitursäure* bequem und glatt methylieren. Sie nahm 3 Methyle auf: zwei traten an Stickstoff, das dritte an das durch Enolisierung in Stellung 5 entstandene Hydroxyl. Der Stoff besitzt somit die Formel 11.



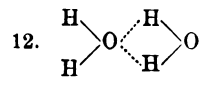
Digitized by Google

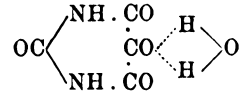
Bemerkenswert ist die Fähigkeit des Diazomethans, die hier wie bei der Methylierung des Chlormethyläthers der Isodialursäure zutage tritt, auf tautomere Stoffe so einzuwirken, daß diese in der Enolform reagieren. Schon bei der Methylierung der Harnsäuren war Entsprechendes beobachtet worden. Dies ist zu beachten, wenn Diazomethan zur Lösung von Konstitutionsproblemen benutzt werden soll.

Einige Versuche, den Methylenäther und den Dimethyläther des 1,3-Dimethyl-dioxyuracils mit Harnstoff zu 1,3-Dimethylharnsäure umzusetzen, führten nicht zum Erfolge. Meist wurden die Äther unverändert zurückerhalten.

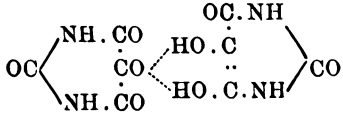
Die im Vorstehenden mitgeteilten Erfahrungen lassen Schlüsse auf die *Konstitution des Alloxantins* ziehen. Sie zeigen besonders eindrucksvoll, daß die Bindung zwischen Alloxan und Dialursäure ganz außerordentlich locker ist. Es ist nicht wahrscheinlich, daß eine normale Bindung beide Stoffe verkettet. Damit fallen die bisherigen Formeln, in denen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung oder ätherartige Verknüpfung angenommen wurde. Dies um so mehr, als sich kein freies Hydroxyl nachweisen ließ.

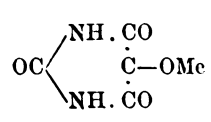
Das bindende Glied glauben wir im Alloxan sehen zu müssen, dessen in Stellung 5 stehendes CO bekanntlich Affinitätsüberschuß besitzt, so daß es z. B. ein Mol. Wasser recht fest binden kann. Entsprechend der Formel 12 für assoziiertes Wasser wäre Alloxan-monohydrat nach Formel 13 zu schreiben.

12. 

13. 

Eine gleiche Bindung des Wassers nehmen wir in unseren Halogenderivaten der Formel 6 an. Hieraus würde sich für Alloxantin die Formel 14 ergeben. Dialursäure würde hierbei

14. 

15. 

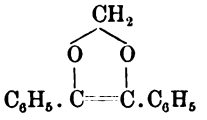
Digitized by Google

in ihrer nunmehr experimentell belegten Enolform[1]) anzusetzen sein, die Hantzsch auch in ihren Salzen annimmt.[2])

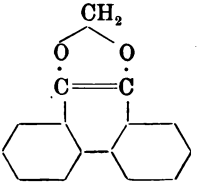
Diese Alloxantinformel veranschaulicht die leichte Spaltbarkeit des Alloxantins in wäßriger Lösung, wobei am Alloxan die Dialursäure durch Wasser ersetzt wird. Auch macht sie verständlich, daß diese Spaltung schon in Gegenwart von Äther erfolgt, nämlich dann, wenn die Dialursäure durch Verätherung ihrer Hydroxyle weggefangen wird. Hierbei kann Wasser völlig fehlen, während Alloxanhydrid auf wasserfreies Diazomethan nicht wirkt. Auf das Problem der Salzbildung und der Farbigkeit der Salze[3]) sei nicht näher eingegangen. Es sei nur darauf hingewiesen, daß aus einem Alloxantin obiger Formel sich ebensogut Salze der Hantzschschen Formel 15 ableiten lassen wie aus der Pinakonformel 1, zumal der Salzbildung in wäßriger Lösung eine Spaltung im Alloxan und Dialursäure vorhergeht.

Etwas ganz Neues in unseren experimentellen Funden war das Entstehen eines Methylenäthers aus Diazomethan und einem Stoffe mit zwei benachbarten CO. Wir suchten nach weiteren Belegen hierfür und fanden sie bei aromatischen Diketonen wie *Benzil*, über dessen Einwirkung auf Diazomethan schon v. Pechmann[4]) einige tastende Vorversuche gemacht hat, und bei *Phenanthrenchinon*. Im ersteren Falle entsteht der Methylen-

16.



17.



äther eines Dioxystilbens (16), im zweiten der eines 9,10-Dioxyphenanthrens (17). Auch *p,p-Dibrom-benzil*, *Furil*, *β-Naphtochinon* gaben mit Diazomethan entsprechende Verbindungen; sie wurden

[1]) H. Biltz, A. **404**, 192 (1914).

[2]) A. Hantzsch, B. **54**, 1271 Anm. (1921).

[3]) Die Annahme liegt nahe, daß die Farbigkeit der Alloxantinsalze mit dem verschiedenen Oxydationsgrade der beiden, im übrigen sehr ähnlichen Hälften des Gebildes zusammenhängt. Vgl. dazu die Ausführungen von W. Biltz, Z. anorg. Ch. **127**, 169 (1923).

[4]) H. v. Pechmann, B. **28**, 860 (1895).

Digitized by Google

vor der Hand nicht näher untersucht. Dagegen wirkte Diazomethan nicht auf aliphatische α-Diketone, wie *Diacetyl*. Auch nicht auf *Acetonylaceton*, das als Vertreter von γ-Diketonen gewählt wurde. Unwirksam erwiesen sich ferner *Dimethylparabansäure* und *Oxalsäuredimethylester*.

Hieraus ergibt sich die Gesetzmäßigkeit, daß Diazomethan nur mit solchen Stoffen Methylenäther liefert, welche zwei benachbarte CO enthalten, die durch weitere Nachbarn aktiviert sind, wie durch Phenyl in den aromatischen Diketonen, durch CO im Alloxan.

Schließlich sei bemerkt, daß *Anthrachinon* nicht auf Diazomethan wirkt, daß aber *p-Chinon* einen wenig beständigen Stoff gibt, der durch Aufnahme eines Mols Diazomethan an Chinon und wahrscheinlich Polymerisation zum Dimeren entstanden zu sein scheint. Diese Reaktion weicht von der durch uns untersuchten somit weit ab.

Über weitere qualitative Versuche mit Diazomethan ist am Schlusse des Versuchsteiles berichtet.

Beschreibung der Versuche.

Einwirkung von Diazomethan auf Alloxan und Dimethylalloxan.

1,3-Dimethyl-5,6-dioxy-uracil-methylenäther (Formel 5).

Proben von je 0,5 g feingepulvertem Alloxanmonohydrat oder von Dimethyl-alloxan-monohydrat wurden in Erlenmeyerkölbchen mit ätherischer Diazomethanlösung übergossen. Sofort setzte lebhafte Stickstoffentwicklung ein, und das Pulver ging in Lösung. Nach einiger Zeit schieden sich an der Wandung farblose Krystalle ab. Sobald die Lösung farblos wurde, wurde der Äther abdestilliert, und neue Diazomethanlösung hinzugegeben. Bei Verwendung von Alloxan war der Verbrauch an Diazomethan natürlich wesentlich größer. Die Umsetzung war nach 5 bis 8 Stunden beendet. Nun wurde die noch gelbe ätherische Lösung eingedampft, wobei das Umsetzungsprodukt in quantitativer Ausbeute zurückblieb. Umkrystallisiert wurde unter nur geringem Verluste aus Alkohol: große, dünne rhombenförmige Blättchen, deren Kanten oft ein wenig gerundet waren. Wahrscheinlich monoklin.

Digitized by Google

0,3005 g Subst.: 0,5064 g CO_2, 0,1244 g H_2O. — 0,1170 g Subst.: 0,1967 g CO_2, 0,0510 g H_2O. — 0,1161 g Subst.: 15,1 ccm N (17°, 761 mm).[1]) — 0,2246 g Subst.: 29,8 ccm N (17°, 759 mm). — In 12,52 g Phenol erniedrigten 0,2820 g und 0,5292 g den Erstarrungspunkt um 0,875° und um 1,710°.

$C_7H_8O_4N_2$	Ber. C 45,6	H 4,4	N 15,2	Mol 184	
	Gef. „ 46,0, 45,8	„ 4,6, 4,9	„ 15,1, 15,3	„ 185, 178.	

Der Stoff löste sich sehr reichlich in Eisessig, Aceton; reichlich in heißem Wasser, Äthyl- und Methylalkohol; etwas weniger in Benzol, Chloroform; wenig in Äther, Petroläther. Außer Alkohol eignet sich auch Wasser zum Umkrystallisieren; nur ist längeres Erhitzen dabei zu vermeiden.

Darstellung aus Dimethylalloxan-anhydrid. Es interessierte, festzustellen, wie sich ein Alloxananhydrid zu Diazomethan verhält. Wir wählten das besonders leicht und rein herstellbare Dimethylalloxan-anhydrid[2]), und ließen unter den eben beschriebenen Bedingungen Diazomethan einwirken. Dabei fand Einwirkung statt, aber außerordentlich viel schwächer. Etwas unseres Methylenäthers schied sich ab. Die Ausbeute war bei verschiedenen Versuchen wechselnd und stets gering. Auch nach vierwöchentlicher Einwirkung war noch ein großer Teil Alloxananhydrid unverändert. Die Umsetzung konnte durch Zugabe eines Tropfens Wasser belebt werden und ging dann normal zu Ende. Hieraus ist zu folgern, daß bei völligem Ausschlusse jeder Spur Wasser gar keine Einwirkung stattfinden wird; und daß die beobachtete geringe Einwirkung sich durch geringen Wassergehalt der ätherischen Lösung erklärt. Das Alloxan muß somit für die Umsetzung eine gewisse Lockerung erfahren haben, wie sie durch Aufnahme von Wasser in Stellung 5 erfolgt.

Verhalten des Methylenäthers. Wasser wirkt wenig ein, so daß es als Krystallisationsmittel verwendet werden kann. Bleibt eine wäßrige Lösung aber einen Tag stehen, so ist in ihr Formaldehyd durch Rötung von Fuchsinschwefligsäure-Lösung nachzuweisen. Kochendes Wasser wirkt stärker ein: wird nach zweistündiger Kochdauer auf dem Wasserbade eingedampft, so hinterbleibt ein gelber Sirup, der nicht zu krystallisieren war.

[1]) Der Stickstoff wurde bei sämtlichen Analysen dieser Abhandlung über 23-prozentiger Kalilauge abgelesen. Der Barometerstand wurde korrigiert.

[2]) H. Biltz, B. 45, 3663 (1912).

Digitized by Google

Seine Rötung bei längerem Stehen an der Luft läßt auf Gehalt von etwas Dimethylalloxan schließen; doch konnte es durch Reduktionsmittel nicht als Tetramethylalloxantin gefällt und nachgewiesen werden. Laugen lösten den Methylenäther leicht, veränderten ihn aber; wenigstens war er nach dem Ansäuern nicht mehr zurückzugewinnen.

Zur *Kondensation mit Harnstoff* wurde ein Gemisch beider Stoffe im Probierglase vorsichtig zusammengeschmolzen. Beim Aufnehmen der Schmelze mit wenig Wasser löste sich der Harnstoff, während der Methylenäther unverändert zurückblieb. Weitere Proben des Gemisches wurden mit konz. Salzsäure oder Schwefelsäure im Wasserbade erhitzt. Auch hierbei entstand nicht 1,3-Dimethyl-harnsäure. Bei den Versuchen mit Schwefelsäure wurde der Methylenäther zurückerhalten; bei denen mit Salzsäure entstand der im folgenden beschriebene Chlormethyläther.

Abrauchen mit konz. *Salpetersäure* auf dem Wasserbade veränderte unsern Methylenäther nicht. Ebensowenig dreistündiges Erhitzen in Eisessig mit *Perhydrol* im Wasserbade. Auch *Natrium* wirkte nicht ein, als es in seine alkoholische Lösung eingetragen wurde; ebensowenig Natriumamalgam auf seine essigsaure Lösung. In allen Fällen konnte der Methylenäther unverändert zurückerhalten werden.

1,3-Dimethyl-isodialursäure-chlormethyläther (Formel 7).

Der Chlormethyläther der Dimethylisodialursäure entsteht aus dem eben beschriebenen Methylenäther beim Abrauchen mit konz. Salzsäure auf dem Wasserbade. Das Rohprodukt wurde aus Alkohol oder Wasser umkrystallisiert. Schöne, breite Prismen mit Doma, die 1 Mol. Wasser enthielten. Bei langsamem Auskrystallisierenlassen aus Benzol kamen ebenfalls wasserhaltige Prismen von 2—3 cm Länge. Schmelzp. 88° (k. Th.) ohne Zersetzung. Die Schmelzpunktbestimmung konnte mit derselben Probe mehrfach wiederholt werden. Der Stoff enthält Chlor, ist aber kein salzsaures Salz; denn seine mit Salpetersäure und Silbernitrat versetzte, wäßrige Lösung bleibt auch beim Kochen klar.

0,2507 g Subst.: 0,3267 g CO_2, 0,1126 g H_2O, 0,0369 g Cl. — 0,1216 g Subst.: 12,65 ccm N (13,5°, 767 mm).

Digitized by Google

$C_7H_9O_4N_2Cl.H_2O$	Ber. C 35,2	H 4,6	N 11,7	Cl 14,9
	Gef. „ 35,5	„ 5,0	„ 12,3	„ 14,7.

Der Stoff löste sich reichlich in warmem Wasser, Äthyl- und Methylalkohol, Eisessig, Aceton, Chloroform, Äther, Benzol; wenig in kaltem Wasser, Petroläther. Laugen lösten unter Zersetzung; beim Ansäuern schied sich der Stoff nicht wieder ab. Dagegen war er gegen Säuren widerstandsfähig; so veränderte er sich nicht beim Abrauchen mit rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbade. Ebenso veränderte konz. Jodwasserstofflösung bei Wasserbadtemperatur nur wenig: noch nach viertelstündiger Erwärmung konnte durch Abdestillieren bei Unterdruck die Hauptmenge wiedererhalten werden; nach drei Stunden war aber alles umgesetzt, und es blieb beim Eindampfen nur ein nicht krystallisierbarer, schmieriger Rückstand.

Der Nachweis des einen Mols *Wasser*, das wir in dem Stoffe annehmen, machte zunächst Schwierigkeit. Qualitativ zeigte sich, daß er bei vorsichtigem Erhitzen im Probiergläschen etwas oberhalb seines Schmelzpunktes aufschäumt; auch zeigte sich ein Beschlag im oberen Teile des Glases. Als aber eine Probe im Vakuum der Wasserstrahlpumpe drei Stunden über Phosphorpentoxyd auf 100° erhitzt wurde, zeigte der Rückstand nach Umkrystallisieren aus wasserfreiem Benzol fast genau den Schmelzpunkt des Ausgangsmaterials, nämlich 88—90°, so daß uns Bedenken gegen das Vorhandensein von abspaltbarem Wasser aufstiegen. Zum Entscheid stellten wir einen quantitativen Versuch an. Eine Probe wurde in einem 12 cm langem Glasröhrchen, das am Ende zu einer kleinen Kugel aufgeblasen war, unter Evakuieren mit der Wasserstrahlpumpe vorsichtig zum Schmelzen und Schäumen erhitzt. Das Schäumen ließ bald nach; und bei weiterem Erhitzen begann die Probe ohne Zersetzungserscheinungen in den kälteren Teil des Rohres zu destillieren. Rückwägung zeigte, daß dabei 1 Mol. Wasser austritt.

0,1677 g Subst.: 0,0124 g H_2O.

$C_7H_9O_4N_2Cl.H_2O$ Ber. H_2O 7,6 Gef. 7,4.

Das Wasser ist nach diesen Erfahrungen ziemlich fest gebunden; etwa ebenso fest, wie in den Alloxanmonohydraten das eine Mol. Wasser. Daraus ist auf eine gleiche Art der Bindung zu schließen. Allerdings nicht mit voller Sicherheit, da das folgende Methylierungsprodukt ebenfalls 1 Mol. Wasser

Digitized by Google

festhält, in ihm aber das CO in Stellung 5 fehlt. Vermutlich ist in diesem das Wasser an die Doppelbindung angelagert, also in anderer Weise, womit im Einklange steht, daß wir es überhaupt nicht entfernen konnten.

Wasserfreier Chlormethyl-dimethylisodialursäureäther. Der Rückstand von der Wasserbestimmung wurde in scharf entwässertem Benzol gelöst. Die Lösung schied beim langsamen Einengen im Vakuumexsiccator lange Prismen mit schräger oder dachförmiger Endigung aus, die den Krystallen des Hydrats ähnlich waren. Schmelzp. 92° (k. Th.)

1,3-Dimethyl-5-methoxy-6-chlormethoxy-uracil-hydrat (Formel 8).

Der eben beschriebene Chlormethyl-äther nahm unter dem Einflusse von Diazomethan bei lebhafter Umsetzung glatt und schnell ein Methyl auf. Schon nach 5 Minuten war die Einwirkung beendigt. Beim Eindunsten der Lösung kamen lange, seideglänzende Prismen mit schräger Endfläche. Umkrystallisiert wurde aus Wasser. Schmelzp. 118,5° (k. Th.).

0,1602 g Subst.: 0,2296 g CO_2, 0,0762 g H_2O, 0,0226 g Cl. — 0,1345 g Subst.: 0,1943 g CO_2, 0,0662 g H_2O. — 0,1438 g Subst. mit Bleichromat: 0,2020 g CO_2, 0,0680 g H_2O. — 0,1198 g Subst.: 12,35 ccm N (18°, 744 mm). — 0,1121 g Subst.: 0,0638 g AgCl.

$C_8H_{13}O_5N_2Cl$	Ber. C 38,0	H 5,2	N 11,1	Cl 14,0	
	Gef. „ 39,1, 39,4, 38,3	„ 5,3, 5,5, 5,3	„ 11,6	„ 14,1, 14.1.	

Die nach Dennstedt erhaltenen Kohlenstoffwerte waren um über 1 Prozent zu hoch; dagegen gab die dritte Kohlenwasserstoffanalyse mit Bleichromat einen guten Kohlenstoffwert.

Der Stoff löste sich sehr reichlich in Eisessig, Äthyl- und Methylalkohol, Aceton, Benzol, Äther, heißem Wasser; wenig in kaltem Wasser, Petroläther. Laugen zersetzten ihn schon bei Zimmertemperatur. Er destillierte restlos und ohne Zersetzung; das Destillat erstarrte zu schönen strahligen Krystallen, die bei 118,5° schmolzen. Wasser tritt dabei nicht aus.

Für die Methylierung kommt nur der eine im Ausgangsstoffe in Stellung 6 stehende Wasserstoff in Frage; er wird unter Enolisierung durch Methyl ersetzt.

Digitized by Google

1,3-Dimethyl-isodialursäure-jodmethyläther (entsprechend Formel 7).

Die Jodmethylverbindung entstand, als Dimethyl-dioxyuracil-methylenäther mit der doppelten Gewichtsmenge Jodwasserstoffsäure der Dichte 1,96 fünf Minuten auf dem Wasserbade erwärmt wurde. Beim Kühlen mit Eis und Verdünnen mit etwas Wasser schied sich der neue Stoff in fast quantitativer Ausbeute ab. Aus Wasser krystallisierte er in kurzen, derben Krystallen von oft sechsseitigem Querschnitte mit zwei parallelen, schrägen Endflächen, so daß der Umriß der Krystalle rhombisch erscheint. Schmelzp. 123° (k. Th.)

0,1970 g Subst.: 0,1847 g CO_2, 0,0533 g H_2O. — 0,1123 g Subst.: 9,1 ccm N (20°, 749 mm). — 0,1580 g Subst.: 0,0604 g J. — 0,0546 g Subst. verlor in der oben beschriebenen Weise 0,0026 g H_2O.

$C_7H_9O_4N_2J.H_2O$	Ber. C 25,5	H 3,4	N 8,5	J 38,5	H_2O 5,5
	Gef. „ 25,6	„ 3,0	„ 9,1	„ 38,2	„ 4,8.

Bei der Wasserbestimmung durfte nur bis zum eben beginnenden Sublimieren erhitzt werden, weil sonst Jod austritt. Das zurückbleibende *Anhydrid* ließ sich aus Benzol krystallisieren und schmolz dann bei 83°.

Das Hydrat löste sich reichlich in heißem Wasser, Äthyl- und Methylalkohol, Eisessig, Aceton, Chloroform, Benzol; etwas weniger in Äther; wenig in kaltem Wasser, Petroläther. Laugen zersetzten es; ebenso längeres Kochen der wäßrigen Lösung. Gegen Säuren war es recht beständig.

Einwirkung von Diazomethan auf Dialursäure und Dimethyl-dialursäure.

1,3-Dimethyl-5,6-dimethoxy-uracil (Formel 9).

Dialursäure, die mit Bariumhydroxydlösung auf Freisein von Alloxantin geprüft war, setzte sich mit Diazomethan außerordentlich lebhaft um. Unter stürmischer Stickstoffentwicklung trat bald Lösung ein. Entfärbte sich die Lösung, so wurde mehr Diazomethan hinzugegeben. Schließlich wurde der Äther abdestilliert, wobei ein Rohprodukt als hellbräunliches Öl zurückblieb. Bei reinem Ausgangsmateriale wurde nichts von dem bei 170° schmelzenden Dimethyl-dioxyuracil-methylenäther er-

Digitized by Google

halten. Auf diese Weise wurden die meisten Präparate, die wir untersuchten, bereitet; und zwar aus je 0,5—0,8 g Dialursäure.

Wenn von 1,3-Dimethyl-dialursäure ausgegangen wurde, war die Bildung von etwas Methylenäther schwieriger zu umgehen, weil Dimethyl-dialursäure sich sehr leicht zu Tetramethyl-alloxantin oxydiert. Der Methylenäther krystallisierte zunächst aus der ätherischen Lösung; die Mutterlauge gab dann dasselbe Rohprodukt wie Dialursäure. Am besten ließ sich die Bildung des Methylenäthers unterdrücken, wenn die Dimethyl-dialursäure aus Tetramethylalloxantin durch Reduktion mit Natriumamalgam[1]) hergestellt aber nicht umkrystallisiert wurde; dies Rohprodukt wurde einfach 1—2 Tage im Vakuumexsiccator getrocknet und dann verwendet. Dabei schieden sich nur wenige Krystalle Methylenäther ab.

Es war nicht ganz leicht, die Rohprodukte, die wir so erhielten, zur Krystallisation zu bringen. Sie zeigten bei längerem Aufbewahren im Vakuumexsiccator und wiederholtem Anreiben keine Neigung zur Krystallbildung. Wurde jetzt mit einem Tropfen Wasser versetzt und unter starker Kühlung durch eine Kältemischung aus Eis und Kochsalz wiederholt angerieben, so kamen Krystalle. Diese Krystalle wurden in möglichst wenig siedendem Methylalkohol gelöst; die Lösung wurde mit Eis gekühlt und mit der dreifachen Menge Wasser verdünnt. Nun kamen lange Prismen, die bei 59° schmolzen. Wesentlich für das Gelingen der Krystallisation war eine vorhergehende Trocknung des Rohprodukts; entweder, wie beschrieben, durch mehrtägiges Aufbewahren im Vakuumexsiccator oder schneller durch Erhitzen im Trockenschranke auf 100°. Wurde dies Trocknen unterlassen, so löste sich das Rohprodukt mehr oder weniger vollkommen in Wasser und krystallisierte auch bei starker Kühlung nicht aus. Waren Krystalle erst einmal gebildet, so lösten sie sich nicht mehr in Wasser.

Die Ausbeute an umkrystallisiertem Präparate betrug bei der Darstellung aus Dialursäure rund 50—70 Proz.; aus Dimethyl-dialursäure wurde 30—50 Proz. vom Ausgangsmaterial erhalten.

---

[1]) H. Biltz, P. Damm, B. **46**, 3667 (1913).

Digitized by Google

0,1130 g Subst.: 0,1989 g CO_2, 0,0657 g H_2O. — 0,1173 g Subst.: 14,2 ccm N (16°, 758 mm).

$C_8H_{12}O_4N_2$ Ber. C 48,0 H 6,0 N 14,0
Gef. „ 48,0 „ 6,5 „ 14,0.

Eine Methoxylbestimmung nach Zeisel zeigte, daß alle vier vorhandenen Methyle von Sauerstoff und Stickstoff abgespalten werden.

0,1055 g Subst.; 0,4981 g AgJ.
$C_8H_{12}O_4N_2$ Ber. für 4 Methyle 30,0 Gef. 30,2.

Wurde bei der Bestimmung nach Zeisel nur 10 Minuten im Kochen gehalten, so traten annähernd nur 2 Methyle aus.

0,2160 g Subst.: 0,6086 g AgJ.
$C_8H_{12}O_4N_2$ Ber. für 2 Methyle 15,0 Gef. 18,0.

Der Stoff löste sich sehr reichlich in Eisessig, Äthyl- und Methylalkohol, Essigester, Aceton, Chloroform, Äther, Benzol; weniger in Petroläther; wenig in heißem, kaum in kaltem Wasser (vgl. oben). Gegen verdünnte Säuren und Laugen war er recht beständig; erst längere Einwirkung siedender Laugen zersetzte ihn. Wird in der oben beschriebenen Weise aus Methylalkohol und Wasser umkrystallisiert, so entstehen gekreuzte, feine Prismen mit schräger Endigung. Schmale, lange, anscheinend monokline Prismen mit schräger Endfläche bilden sich, wenn die methylalkoholische Lösung ohne Wasserzusatz im Exsiccator eingedunstet wird.

Versuche zur Kondensation mit Harnstoff. Ein Gemisch beider Stoffe wurde im Probierglase vorsichtig zusammengeschmolzen. Dabei erfolgte keine Umsetzung. Aus der erkalteten Schmelze ließ sich der Harnstoff durch wenig Wasser weglösen, wobei das Tetramethyl-dioxyuracil zurückblieb. Ebenso war der Erfolg, als gleiche Gemische mit konz. Salzsäure oder Schwefelsäure im Wasserbade erhitzt wurden. Bei allen diesen Versuchen zeigte sich eine recht große Beständigkeit unseres Stoffes.

Einwirkung von Diazomethan auf Alloxantin und Tetramethylalloxantin.

Als Ausgangsmaterial wurde aus dem in der Einleitung angeführten Grunde meist Tetramethyl-alloxantin verwendet. Seine Umsetzung mit Diazomethan erfolgte lebhaft. Bald nachdem ein Teil in Lösung gegangen war, schieden sich an der Wandung große, wasserhelle Krystalle von *1,3-Dimethyl-5,6-dioxy-uracil-methylenäther* ab. Die ätherische Lösung wurde mehrfach, je nach Entfärbung, abgedampft und durch neue

Digitized by Google

Diazomethanlösung ersetzt. Nach 1—2 Tagen war die Umsetzung beendigt. Ebenso verliefen Versuche mit einem während 3 Stunden im Vakuum bei 100° über Phosphorpentoxyd getrocknetem Präparate von Tetramethylalloxantin und einer Diazomethanlösung, die durch Natrium entwässert und von Methylalkohol befreit war. Schließlich wurden die Krystalle abgesogen; eine weitere kleine Menge kam beim Einengen der Mutterlauge. Die Ausbeute betrug reichlich die Hälfte der angewandten Menge Tetramethylalloxantin. Beim Eindunsten der Endmutterlauge blieb ein öliges Rohprodukt von *Tetramethyl-dioxyuracil*, das beim Umkrystallisieren in der beschriebenen Weise ein Reinprodukt von $^1/_3$—$^1/_5$ der Tetramethylalloxantinmenge ergab.

Alloxantin selbst verhielt sich bei der Methylierung ebenso. Wir benutzten das aus Wasser krystallisierte Dihydrat. Da auf 1 Mol 7 Mole Diazomethan zur Einwirkung kommen, erfolgte die Umsetzung sehr lebhaft. Im übrigen war das Versuchsbild und die Aufarbeitung wie beschrieben. Auch hier war die Ausbeute an Methylenäther fast quantitativ; die an Tetramethyl-dioxyuracil betrug ebenfalls 50—75 Proz. der berechneten Menge.

Diese Versuche beweisen, daß Alloxantin oder Tetramethylalloxantin auf Diazomethan, gleichgültig ob Krystallwasser vorhanden ist oder nicht, völlig gleich wirken wie ein Gemisch von Alloxan und Dialursäure oder ihrer Methylierungsprodukte.

Einwirkung von Diazomethan auf Isobarbitursäure und Isodialursäure.

1,3-Dimethyl-5-methoxy-uracil (Formel 11).

Ein aus Wasser umkrystallisiertes Präparat von *Isobarbitursäure* wurde bei 100° getrocknet und dann mit Diazomethanlösung übergossen. Sofort setzte lebhafte Stickstoffentwicklung ein, die nach 24 Stunden beendet war. Das Umsetzungsprodukt wurde abgesogen und aus Methylalkohol krystallisiert. Feine Nädelchen. Schmelzp. 191° (k. Th.) unter beginnender Zersetzung.

0,1093 g Subst.: 0,1979 g CO_2, 0,0570 g H_2O. — 0,0973 g Subst.: 14,2 ccm N (16°, 751 mm).

$C_7H_{10}O_3N_2$	Ber.	C 49,4	H 5,9	N 16,5
	Gef.	„ 49,4	„ 5,8	„ 16,7.

Digitized by Google

Der Stoff löste sich reichlich in heißem Wasser, Äthyl- und Methylalkohol; etwas weniger in Aceton; wenig in kaltem Wasser, Äther, Benzol; kaum in Petroläther. Gegen verdünnte Säuren war er beständig. Laugen zersetzten.

Methylierung von Isodialursäure.

Isodialursäure wurde während mehrerer Stunden bei 100° getrocknet, wobei sie 1 Mol Wasser abgibt, und dann der Einwirkung von Diazomethan unterworfen. Es setzte sofort ziemlich lebhafte Stickstoffentwicklung ein, die aber nach einigen Stunden nachließ. Am nächsten Tage befand sich am Boden des Gefäßes eine zähe Schmiere, die nur noch langsam auf Diazomethan einwirkte. Als nach drei Tagen weitere Einwirkung ganz ausblieb, wurde versucht, das Rohprodukt umzukrystallisieren. Aber ohne jeden Erfolg. Ein besseres Ergebnis wurde erhalten, als ein bei 110° getrocknetes Präparat von Isodialursäure mit einer reichlichen Menge Diazomethanlösung, die mit Natrium entwässert war, übergossen wurde. Hierbei sinterte der Bodenkörper nur leicht zusammen. Schließlich wurde das Rohprodukt abgesogen und im Vakuumexsiccator getrocknet. Kurze, derbe Prismen. Schmelzp. etwa 127° unter Aufschäumen. Die Analyse ergab einen Gehalt von 29,2 Proz. C, 4,4 Proz. H, 24,1 Proz. N, woraus sich nur schließen läßt, daß die Molekel 4 Atome Stickstoff enthält. Zwei Mol. Diazomethan werden am Stickstoff methyliert haben; und eine dritte wird sich ohne Stickstoffabgabe angelagert haben.

Das Methylierungsprodukt wirkte nicht mehr auf Harnstoff unter dem Einflusse von Salzsäure oder Schwefelsäure, wie es Isodialursäure tut.

Einwirkung von Diazomethan auf Diketone und ähnliche Stoffe.

α,β-Dioxy-stilben-methylenäther[1]) (Formel 16).

Diazomethanlösung wirkte lebhaft auf gepulvertes Benzil. Wurden Mengen von 1—3 g Benzil verwendet, so zeigte sich nach mehrfachem Ersatze des Äthers durch neue Diazomethan-

[1]) Über die Bezeichnung der mittleren zwei Kohlenstoffatome mit α und β vgl. R. Stelzner, H. Kuh, Literaturregister der organischen Chemie, 3, (21) (1921).

Digitized by Google

lösung die auffallende Erscheinung, daß die Einwirkung aussetzte, noch ehe alles Benzil verbraucht war. Es wurde gefunden, daß Zugabe von etwas grobem Glaspulver die Reaktion wieder in Gang brachte.

Nach Eindampfen der schließlich erhaltenen ätherischen Lösung hinterblieb ein Öl, das auf keine Weise zum Erstarren zu bringen war. An dieser Schwierigkeit sind wohl die v. Pechmannschen Versuche gescheitert.[1]) Analysiert wurde zunächst ein Rohprodukt, das während dreier Stunden im Vakuum über Phosphorpentoxyd auf die Temperatur siedenden Benzols erhitzt war: Analyse I. Eine zweite Probe wurde im Vakuum der Wasserstrahlpumpe destilliert, wobei sich etwas Zersetzung nicht vermeiden ließ: Analyse II und III. Diese drei Analysen ergaben, daß eine ausreichende Reinigung nicht erreicht war. Schließlich gelang eine solche durch vorsichtiges Destillieren bei 6 mm Druck, wobei ein hellgelbes Öl bei etwa 146° überging, das einen eigentümlichen aromatischen Geruch besaß: Analyse IV.

I. 0,1233 g Subst.: 0,3589 g CO_2, 0,0667 g H_2O. — II. 0,1847 g Subst.: 0,5295 g CO_2, 0,0790 g H_2O. — III. 0,1743 g Subst.: 0,5010 g CO_2, 0,0888 g H_2O. — IV. 0,1664 g Subst.: 0,4910 g CO_2, 0,0821 g H_2O.

$C_{15}H_{12}O_2$	Ber. C	80,3			H	5,4		
	Gef. „	I. 79,4,	II. 78,2		„	I. 6,0,	II. 4,8	
		III. 78,4,	IV. 80,5		„	III. 5,7,	IV. 5,5.	

Molgewicht. In 23,17 g Phenol erniedrigten 0,2102 g, 0,3546 g, 0,4799 g den Erstarrungspunkt um 0,294°, 0,510°, 0,680°.

$C_{15}H_{12}O_2$ Ber. Molgewicht 224 Gef. 222, 216, 219.

Der Stoff ist mit allen üblichen organischen Lösungsmitteln mischbar; in Wasser löste er sich nicht merklich, auch nicht in siedendem.

Wichtig für unsere Auffassung des Stoffes als Methylenäther war die Beobachtung, daß er bei Einwirkung kochender, 3-prozentiger Kalilauge *Formaldehyd* abspaltet. Dieser ließ sich im Destillate mit Fuchsinschwefligsäure-Lösung nachweisen. Wasser allein bewirkte diese Spaltung nicht, auch nicht bei 24-stündiger Kochdauer.

Im übrigen war er sehr beständig. Verdünnte Kalilauge veränderte ihn bei Zimmertemperatur nicht. Erst bei 24-stündiger

[1]) H. v. Pechmann, B. 28, 860 (1895).

Digitized by Google

Einwirkung von siedender 10-prozentiger Kalilauge war das Öl vollkommen verschwunden, wobei ein wenig sandiges Pulver zurückblieb; weder aus ihm noch aus der Lösung war etwas Krystallisiertes zu gewinnen.

Konzentrierte Salzsäure wirkte weder bei Siedehitze noch bei 150° im Rohre ein. Ebensowenig kochende methylalkoholische Chlorwasserstofflösung.

Auch Reduktionsmittel blieben, soweit zu erkennen war, ohne Einfluß: so Jodwasserstoff, der in Eisessig oder Wasser zu konzentrierter Lösung gelöst war, bei Wasserbadtemperatur während dreier Stunden; Natrium auf eine alkoholische Lösung; Zinkstaub auf kochende Eisessiglösung.

Von Oxydationsmitteln wirkte weder Salpetersäure noch 3-prozentiges Wasserstoffsuperoxyd, noch Chromsäure oder Kaliumpermanganat merklich ein. Rauchende Salpetersäure löste sofort, ersichtlich unter Nitrierung; das durch Zugabe von Wasser gefällte, dicke Öl wies den Geruch aromatischer Nitroverbindungen auf, war aber nicht zur Krystallisation zu bringen. Nur als eine Lösung unseres Methylenäthers in Eisessig mit einer reichlichen Menge Perhydrol auf dem Wasserbade abgedampft wurde, gelang eine glatte Oxydation: das Produkt war *Benzoesäure*, die in quantitativer Ausbeute entstand und durch Schmelz- und Mischschmelzpunkt und durch Analyse erkannt wurde.

Alle diese Versuche, die natürlich nur mit sehr kleinen Proben des kostbaren Stoffes ausgeführt werden konnten, belegen seine auffallend große Beständigkeit.

9,10-Dioxy-phenanthren-methylenäther (Formel 17).

Phenanthrenchinon wirkte auf Diazomethanlösung unter reichlicher Stickstoffentwicklung. Nach Vollendung der Umsetzung blieb beim Abdunsten ein ziemlich dunkles Öl, das nicht zum Krystallisieren zu bringen war. Ebensowenig gelang seine Reinigung durch Destillation bei Unterdruck. Hochvakuum stand uns hierfür nicht zur Verfügung. Die Analyse des Rohproduktes I befriedigte nicht. Schließlich gelang die Reinigung durch Destillation mit Wasserdampf, wobei Verunreinigungen übergingen, während ein reineres Präparat zurückblieb. Es wurde mit Äther aufgenommen und nach Abdampfen des Äthers

Digitized by Google

3 Stunden im Vakuum über Phosphorpentoxyd bei 100° getrocknet: Analyse II.

I. 0,2895 g Subst.: 0,8205 g CO_2, 0,1488 g H_2O. — II. 0,2468 g Subst.: 0,7327 g CO_2, 0,1120 g H_2O.

$C_{15}H_{10}O_2$	Ber. C 81,1	H 4,5
	Gef. „ I. 77,3, II. 81,0	„ I. 5.8, II. 5,1.

Auch dieser Methylenäther war gegen verseifende, oxydierende und reduzierende Einflüsse etwa ebenso beständig als Dioxystilben-methylenäther. Nur durch längere Einwirkung kochender, verdünnter Laugen wurde er zersetzt.

Versuche mit weiteren aromatischen α-Diketonen und verwandten Stoffen.

Durch Tastversuche wurde festgestellt, daß *p, p'-Dibrom-benzil*, *Furil* und *α-Naphtochinon* auf ätherische Diazomethanlösung ebenso wie Benzil einwirken. Auch hier entstehen zähe, ölige Produkte, die in den beiden ersten Fällen hell, beim Naphtochinon rotbraun waren. Von einer näheren Untersuchung wurde abgesehen, da es zweifellos war, daß auch hier Methylenäther vorlagen, ihre voraussichtlich mühsame Untersuchung aber keinen Fortschritt versprach.

Schließlich wurden zwei p-Chinone geprüft. *Anthrachinon* veränderte sich mit Diazomethan in zwei Monaten mit oder ohne Zugabe eines Tropfens Wasser nicht. Daß *Benzochinon* sich mit Diazomethan umsetzt, hatte schon v. Pechmann beobachtet; er hatte einen gelben, bald dunkler werdenden Stoff erhalten, der sich im Exsiccator unter Abgabe eines dicken Rauches in eine bröckelig, kohleartige Masse verwandelte. Auch wir erhielten ähnliche Präparate, die allerdings etwas beständiger waren, namentlich wenn eine ätherische Chinonlösung zur Methylierung genommen wurde, wobei kein Stickstoff entwich. Das sich ausscheidende, gelbe, amorphe Produkt dunkelte bald, schwärzte sich gegen 200° und erlitt von 350° ab Zersetzung. Es löste sich in den üblichen Lösungsmitteln kaum oder nicht. Nach der Analyse scheinen sich Chinon und Diazomethan zu gleichen Molekeln vereinigt zu haben; nach einer Molekelgewichtsbestimmung in Phenol ist doppelte Molekelgröße anzunehmen. Jedenfalls steht die Umsetzung den von uns gefundenen Methylenäther-Bildungen fern.

Versuche mit aliphatischen Diketonen und verwandten Stoffen.

Interessant ist, daß *Diacetyl* nicht auf Diazomethan wirkt, auch nicht, als die Dauer des Versuches auf einen Monat ausgedehnt wurde, wobei die Diazomethanlösung jeden zweiten Tag erneuert wurde. Ebensowenig wirkte *Acetonylaceton* unter gleichen Bedingungen. Von Stoffen mit zwei benachbarten CO wurde weiterhin *Dimethylparabansäure*, die rein formal dem Alloxan nahe steht, und *Oxalsäure* gewählt. Dimethylparabansäure veränderte sich bei wochenlanger Einwirkung von Diazomethan nicht; auch

Digitized by Google

nicht, als ein Tropfen Wasser hinzugesetzt wurde. Entwässerte Oxalsäure ging, wie zu erwarten war, glatt und quantitativ in ihrem Dimethylester über; dieser blieb auch bei andauernder weiterer Behandlung mit Diazomethan unverändert.

Anhang.

Im folgenden ist über einige Versuche berichtet, die zur Abgrenzung des Wirkungsbereiches von Diazomethan angestellt wurden; auf einige frühere Versuche wurde Rücksicht genommen, ohne daß Vollständigkeit auch nur entfernt angestrebt wurde.

Für *an Stickstoff stehenden Wasserstoff* gilt im allgemeinen die Herzigsche Regel, daß eine Aktivierung erforderlich ist. Besonders deutlich tritt das bei *Hydantoin* zutage, in dem nur der an Stellung 3 zwischen zwei CO stehende, acide Wasserstoff mit Diazomethan reagiert. Auffallend ist jedoch die hiesige Feststellung, daß im *spiro*-Dihydantoin alle vier Wasserstoffe glatt und anscheinend gleich leicht durch Methyl ersetzt werden; aus diesem Grunde geht auch 1,7-Dimethyl-*spiro*-dihydantoin nicht in die 1,3,7-Trimethyl-verbindung, sondern in Tetramethyl-*spiro*-dihydantoin über.[1]) Daß *Harnsäuren* mit Diazomethan nur dann reagieren, wenn wenigstens einer der beiden stärker saueren Wasserstoffe in Stellung 3 oder 9 vorhanden ist, wurde vor einigen Jahren gezeigt.[2]) Verständlich ist, daß *Parabansäure*, wie neuerdings hier festgestellt wurde, glatt zwei Methyle aufnimmt; und daß *Cyanursäure* im Einklange mit den Erfahrungen von Palazzo und Scelsi[3]) in Trimethyl-isocyanursäureester übergeht; und zwar, wie wir feststellten, bei langsamer Einwirkung quantitativ. Auffallend erscheint zunächst die Methylierung von *Glykokoll* zu Betain[4]); zweifellos hängt sie damit zusammen, daß hier keine indifferente Aminogruppe vorliegt, sondern daß bei der polaren Anordnung[5]) hier der eine Pol des Systems wirksam ist. In höherem Maße fällt auf, daß auch *Harnstoff*, selbst in einer Woche, nicht im geringsten auf Diazomethan wirkt; wir konnten die Angabe von Degner und

[1]) H. Biltz, Fr. Max, B. **53**, 2342 (1920).
[2]) H. Biltz, Fr. Max, B. **53**, 2327 (1920).
[3]) F. C. Palazzo, G. Scelsi, Gazz. **38**, I, 659 (1908).
[4]) H. Biltz, H. Paetzold, B. **55**, 1067 (1922).
[5]) P. Pfeiffer, B. **55**, 1762 (1922).

Digitized by Google

H. v. Pechmann[1]) durchaus bestätigen. Daß schließlich primäre aromatische Amine zu sekundären methylierbar sind, ist bekannt.

Hieraus ergibt sich, daß in hohem Maße Einflüsse, die eine Methylierung an Stickstoff ermöglichen, zu erkennen sind, daß man aber in manchen Fällen nicht klar das Ergebnis voraussehen kann, und daß im wesentlichen der Versuch zu entscheiden hat.

Über die *Methylierung von Hydroxyl* liegen viele Erfahrungen vor. Auch sie haben zu der Feststellung geführt, daß eine Aktivierung die Aufnahme von Methyl erleichtert, dergestalt, daß acides Hydroxyl leichter umgesetzt wird. Auffallend ist unsere Beobachtung, daß *Wasser* so gut wie nicht angegriffen wird; auch *Methylalkohol* kaum. Eigenartig ist unsere Erfahrung, daß *Benzoin*, auch wenn es in Chloroform-Lösung angewendet wird, sich durch Diazomethan nicht verändert, während andere Methylierungsmittel zu seinem Methyläther[2]) führten. Über die Einwirkung von Diazomethan auf *Harnsäureglykole* ist von H. Biltz und Max[3]) berichtet worden. Über weitere Versuche mit ihnen und verwandten Stoffen wird bald Mitteilung folgen; im allgemeinen zeigt sich eine vorwiegende Reaktionsfähigkeit des in 5 stehenden Hydroxyls.

Auch *Hydrosulfid-wasserstoff* wird durch Diazomethan methyliert. Wir erhielten aus *8-Thiol-xanthin* und aus *8-Thiol-theobromin* glatt den *Kaffein-8-thiol-methyläther*. Hierüber folgt später Bericht.

Daß *Aldehydwasserstoff* mit Diazomethan reagiert, hatte Schlotterbeck[4]) und auch H. Meyer[5]) bei Benzaldehyd, Önanthol, Isovaleraldehyd nachgewiesen. Wir wiederholten den Versuch mit *Benzaldehyd* und erhielten annähernd quantitativ Acetophenon (Semicarbazon, Schmelzp. 198°). Ferner erprobten wir *Formaldehyd*. Da Trioxymethylen nicht auf Diazomethanlösung wirkte, versetzten wir wäßrige Formaldehydlösung mit

---

[1]) O. Degner, H. v. Pechmann, B. **30**, 648 (1897).

[2]) E. Fischer, B. **26**, 2413 (1893).

[3]) H. Biltz, Fr. Max, B. **53**, 2327 (1920).

[4]) F. Schlotterbek, B. **40**, 479 (1907).

[5]) H. Meyer, M. **26**, 1295 (1905), beobachtete nur bei einigen Substitutionsderivaten des Benzaldehyds Umsetzung.

Digitized by Google

Diazomethanlösung, schüttelten häufig um und brachen den Versuch nach vier Tagen ab. In der wäßrigen Schicht war Aceton durch die Jodoformprobe nachzuweisen. Im Gegensatze zu einer Bemerkung Schlotterbecks fanden wir, daß *Aceton* nicht weiter auf Diazomethan wirkt. Schließlich setzten wir Glyoxal mit Diazomethan um. Es genügte das feste Polymere. Die Umsetzung erfolgte mäßig schnell; aber schon nach einigen Stunden war deutlich Diacetyl zu riechen. Als nach einer Woche alles umgesetzt war, wurde der Äther bei niederer Temperatur abgedunstet. Der Rückstand wurde destilliert. Sein Siedepunkt wurde nach Siwoloboff bestimmt und bei 88° gefunden. Bei einem zweiten Versuche wurde das Rohprodukt in das Dioxim übergeführt, und die Ausbeute an Diacetyl zu 85 Proz. der berechneten Menge ermittelt. Natürlich wurde auch die bekannte Nickelreaktion angestellt.

Über die Einwirkung von Diazomethan auf *ungesättigte Bindungen* sei hier nicht gesprochen. Dagegen sei bemerkt, daß auch wir häufig in nur geringer Menge das zuerst von v. Pechmann beobachtete Zersetzungsprodukt des Diazomethans $(CH_2)_x$ als leichte Flocken oder unregelmäßig umgrenzte, amorphe Stücke, die etwa bei 123° schmolzen, beobachteten. Ein Lösungsmittel fanden wir nicht.

Das für diese Untersuchung zwecks Herstellung von Diazomethan in erheblicher Menge erforderliche Methylammoniumchlorid verdanken wir der freundlichen Hilfsbereitschaft der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co., Elberfeld.

Digitized by Google

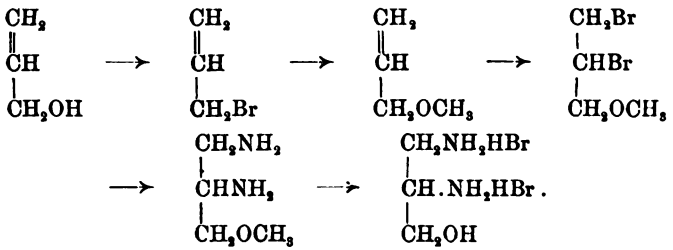
Studie über 1,2-Diaminopropanol und seine Derivate;

von *Ernst Philippi* und *Reinhard Seka*.

[Aus dem II. Chemischen Universitätslaboratorium in Wien.]

(Eingelaufen am 8. Mai 1923.)

Bei einer kritischen Durchsicht der Literatur über 1,2-Diaminopropanol (unsymm. Diaminoglycerin) fanden wir, daß für die praktische Darstellung dieser uns interessierenden Substanz im Laboratorium eigentlich nur zwei Wege in Betracht kommen, nämlich einerseits die bekannte Gabrielsche Phthalimidkaliummethode, die ihm selbst beim 1,3-Diaminopropanol gute Resultate gegeben hatte[1]) und andererseits jene Methode, die Abderhalden zur Synthese asymm. Diaminopropanols verwendete.[2]) Sie läßt sich wohl am kürzesten durch folgendes Schema veranschaulichen:



Der Grund, warum Abderhalden diesen längeren Weg, der ihm überdies nicht sonderlich befriedigende Ausbeuten lieferte, wählte, und nicht die kürzere Gabrielsche Synthese, liegt wohl darin, daß er bei einem Vorversuch in dieser Richtung sehr schlechte Ausbeuten erhalten hatte, außerdem aber die Umlagerung in Derivate des symmetrischen Diaminopropanols befürchtete.

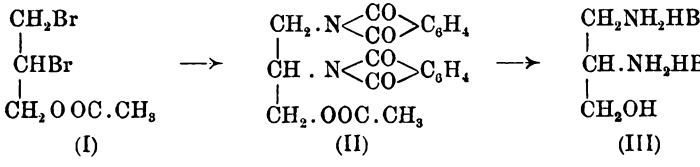
Wir ließen uns durch diesen Mißerfolg Abderhaldens nicht abschrecken, sondern arbeiteten systematisch auf eine Verbesserung der Ausbeuten bei der Phthalimidkaliummethode hin, lediglich die präparative Technik verfolgend und auf eine Trennung der optischen Isomeren vorläufig verzichtend. Die

[1]) B. 22, 224 (1889). [2]) B. 49, 2095 (1916).

Digitized by Google

Gefahr einer Umlagerung aus der asymmetrischen in die symmetrische Stellung wurde immer im Auge behalten; es gelang uns, für das am Ende der Arbeit dargestellte 3-Chlortrimethylen-1,2-Diamino-Dichlorhydrat den Beweis für die 1,2-Stellung der beiden Aminogruppen durch die Bildung eines 1,4-Diazinringes bei der Kondensation mit Benzil zu erbringen, wobei allerdings noch infolge des nicht quantitativen Verlaufes der Benzilkondensation die Möglichkeit einer Verunreinigung mit 1,3-Diaminokörper besteht.

Da wir anfangs eine Störung der Reaktion durch die Anwesenheit einer freien Hydroxylgruppe im Molekül befürchteten, wandten wir zuerst die Phthalimidkaliummethode auf das 1,2-Dibrompropanolacetat an und konnten dabei folgenden Reaktionsverlauf verwirklichen:



(I) (II) (III)

Die Darstellung des 1,2-Dibrompropanolacetates (I) erfolgte im wesentlichen auf dem schon von Aschan[1]) eingeschlagenen Wege, nur erwies es sich als vorteilhaft, den Körper im Vakuum zu destillieren. Das so erhaltene Dibrompropanol zeigte die in der Literatur beschriebenen Eigenschaften. Im Anschluß daran sei auch ein Benzoylierungsversuch erwähnt, der uns das unseres Wissens in der Literatur noch nicht beschriebene 1,2-Dibrompropanolbenzoat als eine stark lichtbrechende, leicht zersetzliche Flüssigkeit erhalten ließ. Erst durch längere Versuchsreihen gelang es, die Umsetzungstemperatur und Einwirkungsdauer zwischen 1,2-Dibrompropanol und Phthalimidkalium so festzulegen, daß eine 45prozentige Ausbeute vom angewandten Dibrompropanolacetat als 1,2-Diphthalimido-Propanolacetat (II) erhalten werden konnte. Die Aufarbeitung erfolgte im wesentlichen nach Gabriel (a. a. O.). Die Spaltung mit Bromwasserstoffsäure im Rohr ergab Phthalsäure und das gewünschte 1,2-Diaminopropanol-Dibromhydrat (III).

Durch diesen Erfolg ermutigt, gingen wir daran, auch das

[1]) B. **23**, 1827 (1890).

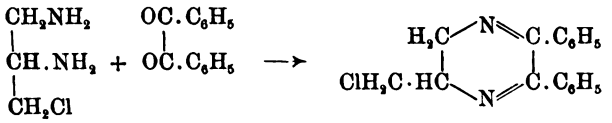
Digitized by Google

freie 1,2-Dibrompropanol der Phthalimidkaliummethode zu unterwerfen, wobei uns die am Acetat gemachten Erfahrungen zustatten kamen. Bei einer wesentlich tieferen Temperatur als nach der Literatur[1]) zur Umsetzung der entsprechenden symmetrischen Dichlorhydrine erforderlich ist, wurde die Reaktion zwischen Dibrompropanol und Phthalimidkalium durchgeführt und dabei eine Ausbeute von 54 Proz. des angewandten 1,2-Dibrompropanols als 1,2-Diphthalimidopropanol erzielt. Hierbei ist genaues Einhalten der Temperatur erforderlich, jede Überschreitung führt zu tiefgreifender Zerstörung des Reaktionsproduktes und zur Unmöglichkeit, das 1,2-Diphthalimidopropanol zu isolieren. Die Aufspaltung durch Bromwasserstoff vollzog sich wie in der ersten Versuchsreihe; das erhaltene 1,2-Diaminopropanol-Dibromhydrat wurde durch den Schmelzp. 201° (Abderhalden fand 198°) und durch die Darstellung des Pikrats der Base identifiziert. Das Dibromhydrat konnte in einer Ausbeute von 77 Proz. der Theorie oder 55 Proz. vom angewandten Diphthalimidopropanol erhalten werden.

Schließlich zogen wir auch noch das 3-Chlor-trimethylen-1,2-diamindichlorhydrat in den Kreis unserer Untersuchung.

Ähnlich wie das 1,3-Diphthalimidopropanol-2[2]) konnte auch das 1,2-Diphthalimidopropanol-3 leicht durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid in benzolischer Lösung in das 3-Chlortrimethylen-1,2-diphthalimid verwandelt werden. Die Aufspalspaltung zum 3-Chlor-trimethylen-1,2-diamin-dichlorhydrat wurde diesmal mit rauchender Salzsäure in der Bombe bei 190—200° bewerkstelligt, das Chlorhydrat der Base zur weiteren Charakterisierung in das Chloroplatinat übergeführt.

Um dem zweiten Argumente Abderhaldens, der Befürchtung einer Umlagerung in ein symmetrisch konstituiertes Derivat experimentell näher zu treten, wurde das 3-Chlortrimethylen-1,2-Diaminodichlorhydrat der Kondensation mit Benzil unterworfen, die folgendermaßen verlief:



(IV).

[1]) B. 22, 224 (1889).

[2]) B. 25, 3056 (1892).

Digitized by Google

Als Reaktionsprodukt konnte nach dem Umkrystallisieren das 5,6-Diphenyl-2-chlormethyl-2,3-dihydro-1,4-diazin isoliert werden.

Zum Schlusse möchten wir noch in einer kleinen Übersicht die Ausbeuten nach der Abderhaldenschen Methode (I) und der soeben dargelegten Phthalimidmethode (II) einander gegenüberstellen:

I. Allylalkohol	Dibromallyl methyläther	Diamino-methoxyglycerin	inakt. Diaminoglycerin-dibromhydrat
1000 g	1500 g	83 g	127 g
II. Allylalkohol	1,2-Dibrom-propanol	1,2-Diphthalimido-propanol	1,2-Diaminopropanol-dibromhydrat (Diaminoglycerin-dibrombydrat)
1000 g	1950 g (52 %)	1050 g	510 g

Hierzu sei bemerkt, daß das Dibrompropanol durch Anlagerung von Brom an die Doppelbindung des Allylalkohols nach der Methode von Biilmann [1]) in einer Ausbeute von 52 Proz. der Theorie gewonnen wurde, während sich nach einer inzwischen veröffentlichten Methode [2]) eine Verbesserung dieser Ausbeute auf über 90 Proz. erhoffen läßt, wodurch unsere Gesamtausbeute noch wesentlich gehoben würde.

Experimentelles.

Mitbearbeitet von *Leo Ableidinger.*

1,2-Dibrompropanolbenzoat.

1,2-Dibrompropanol (10 g) wird mit Benzoylchlorid (8 g) im Fraktionierkolben einer Vakuumdestillationsapparatur vereinigt, 3 Stunden auf 140° erwärmt, hierauf im Vakuum destilliert. Bei 20 mm Hg geht zwischen 80—170° der Vorlauf über (Benzoylchlorid und unverändertes Dibrompropanol), während das 1,2-Dibrompropanolbenzoat bei 176° als wasserhelle, stark lichtbrechende Flüssigkeit überging, die sich beim Stehen an der Luft bald braun verfärbt. Ausbeute: 11 g, das ist 70 Proz. der Theorie.

0,0923 g Subst.: 0,1077 g AgBr.

$C_{10}H_{10}O_2Br_2$ Ber. Br 49,65 Gef. Br 49,20

[1]) J. pr. **61**, 215 (1900). [2]) Am. **42**, 381 (1920).

Digitized by Google

Diphthalimidopropanolacetat.

8 g Dibrompropanol und 11 g Phthalimidkalium (molek. Mengen) werden, innig verrieben, mit Steigrohr im Ölbade bis zum Eintritt der Reaktion erhitzt. Am vorteilhaftesten erwies es sich, die Temperatur von 130° an derart ansteigen zu lassen, daß in einer $^1/_2$ Stunde eine Erhöhung von etwa 15—20° eintritt. Nachdem die Reaktion eingetreten ist (meist bei 170—175°), wird 1 Stunde bei 130° gehalten und dann zur Vollendung der Reaktion noch 1 Stunde auf 170—180° erhitzt. Nach dem Erkalten wird das hart gewordene Reaktionsprodukt pulverisiert und mit 45 ccm 70-prozentiger Essigsäure aufgenommen. Beim Erkalten der essigsauren Lösung scheidet sich das Rohprodukt ab, das nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol büschelförmige Nadeln darstellt, die nach dem Trocknen in vacuo bei 80°, bei 195° (unkorr.) schmelzen und sublimierbar sind. Ausbeute 3,6 g, das ist 45 Proz. des angewandten Dibrompropanolacetates.

6,595 mg Subst.: 15,46 mg CO_2 und 2,58 mg H_2O. — 3,77 mg Subst.: 0,235 ccm N (22°, 751 mm).

$C_{21}H_{16}N_2O_6$	Ber. C 64,27	H 4,07	N 7,14
	Gef. „ 63,95	„ 4,37	„ 7,13.

Aufspaltung des Diphthalimidopropanolacetates.

1,6 g Diphthalimidopropanolacetat werden mit 5 ccm Bromwasserstoffsäure (D. 1,49) im Rohr $2^1/_2$ Stunden auf 190 bis 200° erhitzt. Die erstarrte Reaktionsmasse wird mit etwa 80 ccm kalten Wassers aufgenommen und filtriert. Der am Filter bleibende Rückstand erweist sich als Phthalsäure. Nach dem Eindampfen des Filtrats bleiben 1,25 g zurück, die wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert, schließlich den Schmelzp. 201° (unkorr.) zeigen. Ausbeute 0,5 g, das ist 48 Proz. d. Th. für Diaminoglycerindibromhydrat.

5,90 mg Subst.: 3,17 mg CO_2 und 2,43 mg H_2O. — 2,32 mg Subst.: 0,221 ccm N_2 (21°, 744 mm). — 0,2228 g Subst. 0,3340 g AgBr.

$C_3H_{12}ON_2Br_2$	Ber. C 14,29	H 4,58	N 11,19	Br 63,43
	Gef. „ 14,65	„ 4,60	„ 10,80	„ 63,72.

1,2-Diphthalimidopropanol.

11 g 1,2-Dibrompropanol werden mit 15 g Phthalimidkalium innig verrieben und in einem Kölbchen mit Steigrohr vorsichtig

Digitized by Google

erwärmt. Sobald sich bei etwa 105° die ersten Anzeichen einer Reaktion bemerkbar machen, wird das Kölbchen in ein auf 80° vorgewärmtes Bad gebracht und 1 Stunde bei dieser Temperatur belassen. Zur Beendigung der Reaktion wird dann noch eine Stunde auf 120—130° erhitzt. Das erstarrte Reaktionsprodukt wird in 80 ccm heißem 80-prozentigem Essig gelöst. Beim Erkalten erstarrt es krystallinisch. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol resultieren lange weiße Nadeln, die nach dem Trocknen in vacuo bei 207° (unkorr.) schmelzen. Ausbeute 6 g, das ist 54 Proz. vom angew. Dibrompropanol.

6,19 mg Subst.: 14,82 mg CO_2 und 2,08 mg H_2O. — 4,60 mg Subst.: 0,331 ccm N_2 (744 mm, 21°).

$C_{19}H_{14}N_2O_5$	Ber. C 65,09	H 4,03	N 8,00
	Gef. „ 65,31	„ 3,76	„ 8,18.

1,2-Diaminopropanoldibromhydrat.

6 g 1,2-Diphthalimidopropanol werden mit 18 ccm Bromwasserstoffsäure (D. 1,49) 3 Stunden im Rohr auf 190° erhitzt. Der erstarrte Inhalt wird mit Wasser aufgenommen und filtriert, wobei sich der am Filter verbleibende Rückstand als Phthalsäure identifizieren ließ. Das Filtrat wurde bis auf wenige Kubikzentimeter eingeengt und mit 30 ccm absol. Alkohol versetzt, wobei sich ein weißer krystallinischer Niederschlag ausschied, der nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmelzp. 201° (unkorr.) zeigte. Er erwies sich identisch mit dem aus 1,2-Diphthalimidopropanolacetat durch Bromwasserstoffeinwirkung erhaltenen 1,2-Diaminopropanoldibromhydrat. Ausbeute 3,3 g, das ist 77 Proz. d. Th.

Das in kaltem Wasser schwer lösliche Pikrat zeigt keinen scharfen Schmelzpunkt, sondern verfärbt sich oberhalb 215° und ist erst bei 230° vollkommen geschmolzen.

2,00 mg Subst.: 0,363 ccm N_2 (22°, 744 mm).

$C_{15}H_{16}O_{15}N_8$	Ber. N 20,48	Gef. 20,54.

3-Chlor-Trimethylen-1,2-Diphthalimid.

10 g fein gepulvertes Diphthalimidopropanol werden in 50 ccm Benzol eingetragen und am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Hierauf werden 7 g feingepulvertes Phosphorpentachlorid hinzugefügt; unter Aufschäumen geht der Bodenkörper

Digitized by Google

in Lösung. Nach einiger Zeit fällt ein krystallinischer Niederschlag aus. Zur Beendigung der Reaktion wird das Gemisch noch etwa 10 Minuten erhitzt, dann erkalten gelassen, der Niederschlag abfiltriert und mit Benzol und verd. Alkohol gewaschen. Umkrystallisieren aus Eisessig ergab einen in weißen Nadeln krystallisierenden Körper, der in vacuo bei 70° getrocknet den Schmelzp. 215—216° (unkorr.) zeigte. Ausbeute 5,3 g, das ist 48 Proz. d. Th.

5,94 mg Subst.: 13,51 mg CO_2 und 1,85 mg H_2O. — 4,56 mg Subst.: 0,303 ccm N_2 (22°, 744 mm). — 0,2964 g Subst.: 0,1171 g AgCl.

$C_{10}H_{13}O_4N_2Cl$	Ber. C 61,85	H 3,55	N 7,61	Cl 9,55
	Gef. „ 62,05	„ 3,49	„ 7,52	„ 9,75.

3-Chlor-trimethylen-1,2-diamino-dichlorhydrat.

4 g 3-Chlor-trimethylen-1,2-diphthalimid wurden mit 30 ccm rauchender Salzsäure $3^1/_2$ Stunden im Rohr auf 170—180° erhitzt. Der erstarrte Bombeninhalt wird mit Wasser aufgenommen und filtriert, der am Filter gebliebene Rückstand als Phthalsäure identifiziert. Das Filtrat wird bis auf 5 ccm eingeengt und mit 30 ccm absolutem Alkohol versetzt, wobei ein weißer krystallinischer Niederschlag ausfällt. Zur weiteren Reinigung wird in wenig warmem Eisessig gelöst und durch überschüssigen absol. Alkohol gefällt. Nach zweimaligem Umfällen und Trocknen in vacuo bei 50° zeigte der Körper den Schmelzp. 218—219° nach vorherigem Erweichen unter gleichzeitiger Zersetzung. Ausbeute 1,9 g, das ist 95 Proz. d. Th.

6,51 mg Subst.: 4,78 mg CO_2 und 3,55 mg H_2O. — 2,69 mg Subst.: 0,3575 ccm N_2 (19°, 736 mm). — 0,0955 g Subst.: 0,2283 g AgCl.

$C_3H_{11}N_2Cl_3$	Ber. C 19,83	H 6,10	N 15,44	Cl 58,60
	Gef. „ 20,03	„ 6,10	„ 15,05	„ 58,88.

Schließlich wurde das Chloroplatinat der Base dargestellt. Es ist in kaltem Alkohol und Äther unlöslich und verkohlt beim Erhitzen oberhalb 250°.

12,48 mg Subst.: 3,15 mg CO_2, 2,02 mg H_2O und 4,69 mg Pt.

$C_3H_{11}N_2Cl_7Pt$	Ber C 6,94	H 2,13	Pt 37,65
	Gef „ 6,88	„ 1,81	„ 37,58.

5,6-Diphenyl-2-chlormethyl-2,5-dihydro-1,4-diazin (IV).

0,97 g festes reinstes Ätzkali werden in wenig Wasser gelöst, mit Alkohol verdünnt und 1,85 g 3-Chlor-trimethylen-

Digitized by Google

1,2-diamindichlorhydrat in kleinen Portionen hinzugefügt. Unter Ausscheidung von Kaliumchlorid gibt sich die freie Base durch ihren Amingeruch zu erkennen. Hierauf wird eine gesättigte warme alkoholische Lösung von 1,7 g (1 Mol) Benzil hinzugefügt und 1 Stunde am Rückflußkühler erhitzt, wobei nur eine schwache Vertiefung des Farbtones stattfindet. Es wird heiß filtriert; beim Erkalten scheidet sich ein gelber krystallinischer Niederschlag aus, der, abgesaugt, mit kaltem Alkohol und Äther gewaschen und zweimal aus Alkohol umkrystallisiert wird. Breite, in Drusen krystallisierende Nadeln vom Schmelzpunkt 100° unter Zersetzung. In den Mutterlaugen konnte Benzil nachgewiesen werden.

6,53 mg Subst.: 17,22 mg CO_2 und 3,03 mg H_2O. — 4,235 mg Subst.: 0,358 ccm N_2 (23°, 751 mm). — 0,0558 g Subst.: 0,0294 g AgCl.

$C_{17}H_{15}N_2Cl$	Ber. C 72,19	H 5,34	N 9,91	Cl 12,53
	Gef. „ 71,94	„ 5,19	„ 9,62	„ 13,03.

Über die Konstitution des Indophenins;

von *W. Schlenk* und *Ottilie Blum.*

[Mitteilung aus dem II. Chem. Universitätslaboratorium in Wien und dem I. Chem. Institut der Universität Berlin.]

(Eingelaufen am 9. Mai 1923.)

Obgleich die „Indopheninreaktion" eine der bekanntesten und ältesten Farbreaktionen in der organischen Chemie ist, kennt man die Konstitution des bei dieser Reaktion entstehenden Farbstoffes noch nicht. Positiv weiß man nur, daß bei der Indopheninbildung gleich viele Moleküle Isatin und Thiophen zusammentreten unter Abspaltung von Wasser, da die Analyse zum Wert $[C_8H_5ON \cdot C_4H_2S]_n$ führt. Wie groß der Faktor n ist, wurde noch nicht ermittelt.

Für die Lösung des Konstitutionsproblemes ist somit erste Notwendigkeit, Klarheit in bezug auf die Molekulargröße des Indophenins zu schaffen. Was nun die Molekulargewichtsbestimmung beim Indophenin anlangt, so haben sich C. Liebermann u. R. Krauss[1]) darüber folgendermaßen geäußert: „Direkte

[1]) B. **40**, 2500 (1907).

Digitized by Google

Molekularbestimmungen dieser Farbstoffe dürften sich den Eigenschaften dieser Farbstoffe nach, auch nach den neueren von Beckmann für den Indigo angegebenen Methoden kaum ausführen lassen und ziemlich ergebnislos verlaufen". Wir können hinzufügen, daß in der Tat auch unsere Versuche der Molekulargewichtsbestimmung zu keinem Ergebnis führten, da wir kein geeignetes Lösungsmittel ausfindig machen konnten. Zwar ist Indophenin in manchen Solvenzien etwas löslich, aber für den gewünschten Zweck in keinem hinreichend.

Somit sahen wir uns darauf angewiesen, ein zur Molekulargewichtsbestimmung geeignetes Analogon des Indophenins zu suchen, dessen Molekulargröße einen Rückschluß auf die Molekulargröße des Indophenins erlaubt.

Verbindungen, welche dem Indophenin in ihrem Charakter und ihrer Bildungsweise analog sind, kennt man. Laubenheimer, V. Meyer u. a. haben festgestellt, daß Thiophen ebenso wie mit Isatin auch mit manchen anderen carbonylhaltigen Verbindungen, z. B. mit Phenanthrenchinon, Benzil, Phenylglyoxylsäure, Alloxan, Phtalonimid farbige Kondensationsprodukte von Indophenincharakter liefert. Über Konstitution und Molekulargröße dieser Indopheninanaloga ist ebensowenig bekannt wie beim Indophenin selbst.

Ein durch seine Löslichkeit für unsere Zwecke gut geeignetes Indopheninanalogon fanden wir in einem Kondensationsprodukt von Thiophen und Mesoxalsäureester. Es entspricht in der Zusammensetzung dem Indophenin, indem es auch im Molekül die gleiche Anzahl Thiophen- und Mesoxalsäureesterreste enthält, es hat Krystallisationsvermögen und ist deshalb ganz rein erhältlich; und außerdem besitzt es genügende Löslichkeit für die Molekulargewichtsbestimmung. Dieser Körper, den wir „*Mesoxophenin*" nennen wollen, entsteht ganz analog dem Indophenin, wenn man eine Lösung von Mesoxalsäureester in Benzol oder Petroläther mit etwas Thiophen versetzt und in der Kälte mit reiner konz. Schwefelsäure schüttelt; dabei tritt sofort eine intensive Rotfärbung auf, die mit wachsender Konzentration in Blaurot übergeht. Die Farbe ist so intensiv, daß diese Reaktion die Indopheninprobe an Empfindlichkeit wohl noch übertrifft.

Die näheren Angaben über Darstellung und Eigenschaften

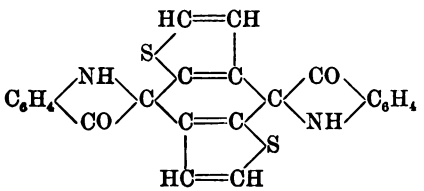
Digitized by Google

des Mesoxophenins bringen wir im experimentellen Teil der Arbeit. Als Wichtigstes sei hier indessen hervorgehoben, daß gemäß den Resultaten der Molekulargewichtsbestimmungen jedes Molekül des Mesoxophenins *zwei* Thiophenreste und *zwei* Mesoxalsäureäthylesterreste enthält, was der Formulierung $[C_7H_{10}O_4, C_4H_2S]_2$ entspricht. Die Analogie zwischen Indophenin und Mesoxophenin in bezug auf Bildung, Zusammensetzung und Farbstoffcharakter berechtigt dazu, nun dem Indophenin die entsprechende Formel

$$[C_8H_5ON, C_4H_2S]_2$$

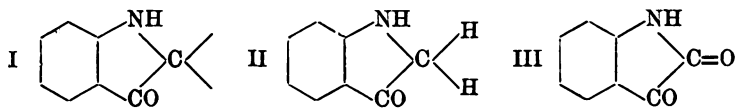
zuzuteilen.

Liebermann und Krauss[1]) haben bereits bei einer gelegentlichen Interpretierung der Indopheninformel willkürlich, d. h. ohne eine experimentelle Grundlage, eine solche Verdoppelung der einfachsten möglichen Formel vorgenommen und — mit Vorbehalt — dem Farbstoff die Formel



zugeschrieben. Nach ihrer Ansicht besitzt diese Formel den Vorzug, „daß sie der *blauen* Farbe Rechnung trägt, welche die Indigoarten gerade deshalb besitzen, weil sie Diindogenide sind, d. h. der Farbton sich durch die zweimalige Wiederholung des roten Isatinrestes in ähnlicher Weise zum Blau vertieft, wie dies bei den Azofarbstoffen bekannt ist".

Die letztere Meinung enthält einen Irrtum. Die in der Liebermannschen Formel auftretenden Reste (I)



sind nämlich vom farbtheoretischen Standpunkt aus gar nicht Reste des roten Isatins, sondern Reste der zweifellos farblosen Ketonform des Indoxyls (II); denn ihnen fehlt die für den Farb-

[1]) A. a. O.

Digitized by Google

zustand durchaus maßgebende Doppelbindung, welche in Formel III für das Isatin hervorgehoben ist.

Außerdem enthält die Liebermannsche Formel noch eine willkürliche Annahme. Es ist experimentell nämlich keineswegs erwiesen, daß die Haftstellen der Isatinreste an den Thiophenresten je eine α- und eine β-Stelle in letzteren Ringsystemen sind.

Den klarsten Aufschluß darüber, welche Wasserstoffatome des Thiophens bei der Indopheninbildung verschwinden, konnte eine Prüfung der Frage bringen, welche von den Mono- und Dimethylthiophenen zur Indopheninreaktion befähigt sind und bei welchen diese Farbreaktion negativ verläuft. Da in der Literatur die beiden Monomethylthiophene und die vier möglichen Dimethylthiophene beschrieben sind, musterten wir zunächst die bestehenden Literaturangaben bezüglich der uns interessierenden Frage. Das Ergebnis war aber nicht befriedigend; denn es war unverkennbar, daß in einzelnen Fällen von einem positiven Ausfall der Indopheninreaktion gesprochen wird, auch wenn die eintretende Färbung der Flüssigkeit nicht blau, sondern überhaupt nur intensiv ist. Da aber mit Bestimmtheit anzunehmen ist, daß eine Kernmethylierung der Thiophenkomponente im Indophenin keine sehr wesentliche Farbverschiebung hervorrufen kann, erschienen uns die bestehenden Angaben für unseren Zweck als nicht genügend eindeutig. Ferner fehlt den meisten dieser Literaturangaben eine Mitteilung über die Art, wie die Probe angestellt worden ist. Und schließlich bestand die Gefahr, daß die verwendeten Thiophenhomologen nicht immer den in Anbetracht der analytischen Schärfe der Indopheninprobe notwendigen Grad von Einheitlichkeit besaßen.

Deshalb stellten wir uns selbst die sechs notwendigen Methylthiophene dar, und zwar nach Methoden der Literatur, welche bei sorgfältigem Arbeiten die Entstehung von Gemischen vermeiden lassen. Die Indopheninreaktionen führten wir dann gleichartig in der Weise aus, daß wir 3 ccm einer filtrierten, mäßig konzentrierten (hellgelben) Lösung von Isatin in Chloroform mit soviel von dem betreffenden Thiophen versetzten, als beim Eintauchen eines Glasstabes an dessen Spitze hängen blieb. Dann wurde die Chloroformlösung in Eis-Kochsalzmischung gut gekühlt, und nun erst mit etwa 2 ccm ebenso vorgekühlter konz. Schwefelsäure durchgeschüttelt. Bei positivem Ergebnis

Digitized by Google

der Prüfung trat unter diesen Versuchsbedingungen sehr schöne Blaufärbung ein.

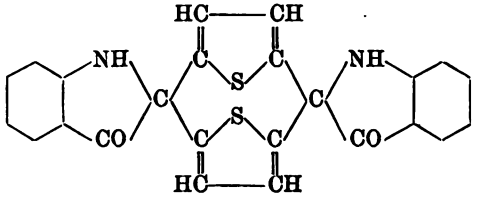
Diese Versuche führten uns zu dem für die Konstitutionsfrage wichtigen Ergebnis, *daß nur diejenigen Homologen des Thiophens zur Indopheninreaktion befähigt sind, in welchen die beiden α-Stellungen nicht methyliert sind.* Es gaben nämlich von den methylsubstituierten Thiophenen die Indopheninreaktion nur das β-Methylthiophen und das β,β′-Dimethylthiophen. Die Reaktion bleibt dagegen aus beim α-Methylthiophen, α,α′-Dimethylthiophen, α,β-Dimethylthiophen, und beim α,β′-Dimethylthiophen.

Das gleiche Ergebnis lieferten die Prüfungen der methylierten Thiophene auf ihre Fähigkeit zur Bildung von Mesoxophenin, ein Umstand, welcher uns als erwünschte Bestätigung unserer Annahme der Konstitutionsanalogie zwischen Indophenin und Mesoxophenin erscheint.

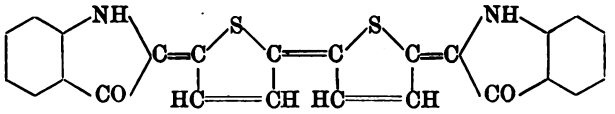
Da also neben dem Thiophen selbst die methylsubstituierten Thiophene, welche die beiden α-Stellen unbesetzt enthalten — und nur diese Methylthiophene — Indophenine zu bilden vermögen, läßt sich der sichere Schluß ziehen, *daß die beiden H-Atome, welche bei der Kondensation mit Isatin austreten, α-ständig sind.*

Bei Berücksichtigung dieser Erkenntnis und des über die Molekulargröße Gesagten lassen sich für das Indophenin die beiden Formeln aufstellen:

I

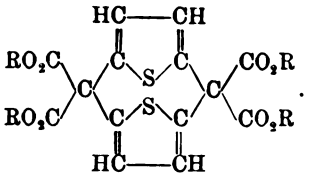


II



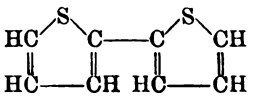
Von ihnen kommt erstere aus demselben Grunde, den wir als einen Fehler der Liebermannschen Formel gekennzeichnet haben, nicht ernstlich in Frage. Sie steht mit der tiefen Farbe, mit der ausgesprochenen Farbstoffnatur des Indophenins in Widerspruch. Besonders klar wird das dann, wenn wir diese Formulierungsweise auf das Mesoxophenin übertragen:

Digitized by Google



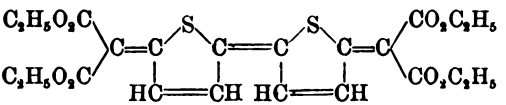
Ein Körper von dieser Konstitution kann wohl unmöglich ein Farbstoff sein.

Die Formel II scheint uns dagegen mit der Natur des Indophenins in bester Übereinstimmung zu sein. Sie läßt das Indophenin als wirklich indigoiden Körper erscheinen, und die vielleicht auf den ersten Blick etwas befremdliche direkte Verknüpfung der beiden Thiophenkerne hat sogar alle Wahrscheinlichkeit für sich, wenn man bedenkt, daß Thiophen allein unter dem Einfluß von konzentrierter Schwefelsäure nach der Beobachtung von A. Thöl[1]) α, α-Dithienyl



bildet.

Dem Mesoxophenin ist dementsprechend die Formel



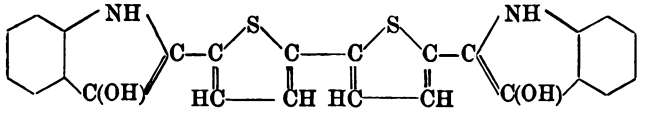
zuzuerkennen, die mit ihrem System von Doppelbindungen die Farbe dieser Verbindung durchaus befriedigend erklärt.

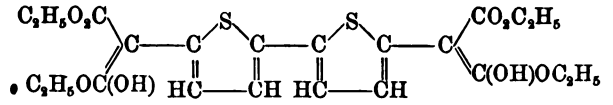
Als letztes und auschlaggebendes Kriterium sei schließlich noch folgendes hervorgehoben: Es läßt sich sowohl Indophenin wie Mesoxophenin in essigsaurer Lösung mittelst Zinkstaub verküpen; beide Küpen regenerieren beim Alkalischmachen und Schütteln an der Luft ihren Farbstoff. Für diese Tatsache ließe Formel I keine Möglichkeit der Erklärung erkennen, während Formel II damit in bester Übereinstimmung steht, da die Existenz einer Leukoform (III) für das Indophenin vorauszusehen ist. Der Leukoverbindung des Mesoxophenins kommt sinngemäß natürlich die Formel (IV) zu.

---

[1]) B. 27, 665 (1894).

Digitized by Google

III 

IV 

Experimenteller Teil.

Verküpung des Indophenins.

Indophenin ist in warmem Eisessig zwar schwer löslich, immerhin aber doch ausreichend, um die Flüssigkeit stark blau zu färben. Versetzt man eine solche Lösung, welche noch Indophenin suspendiert enthält, mit Zinkstaub, so tritt rasche Entfärbung ein. Digeriert man nun weiterhin einige Minuten unter zeitweiligem Zusatz einer kleinen Menge neuen Zinkstaubes, filtriert, setzt einige Stückchen Eis zu der farblosen Flüssigkeit und macht dann mit Natronlauge alkalisch, so nimmt die Lösung beim Schütteln mit Luft rasch eine rotstichig blaue Farbe an, wie man sie erhält, wenn man eine blaue Eissessiglösung von Indophenin mit Eiswasser versetzt. Diese von der bekannten Blaufärbung des Indophenins abweichende Farbnuance rührt davon her, daß der Farbstoff in feinster Verteilung ausgeschieden rotstichigblau ist.

Mesoxophenin.

Obwohl die leuchtend rote Farbe des Mesoxophenins beim Zusammenbringen einer Lösung von Thiophen und Mesoxalsäurediäthylester in einem indifferenten Lösungsmittel mit konz. Schwefelsäure bei Vermeidung einer Erwärmung eigentlich unter allen Umständen eintritt, so machte die Ausmittelung eines Verfahrens, welches den Farbstoff in einigermaßen befriedigenden Ausbeuten und in genügender Reinheit liefert, einige Schwierigkeit. Unter Verzicht auf die Aufzählung aller unbefriedigenden Darstellungsmethoden — wir variierten das Lösungsmittel, das Kondensationsmittel, die Temperatur — geben wir folgende Vorschrift, die stets zum Resultat führt:

1 g Thiophen wird in 100 g Petroläther gelöst und mit 2,28 g Mesoxalsäureäthylester (= 1 Äquivalent) versetzt. Das Gemisch

Digitized by Google

wird in einer Stöpselflasche in Eis gekühlt und dann mit 40 bis 60 g ebenfalls eisgekühlter konz. Schwefelsäure vermischt. Es tritt augenblicklich Rotfärbung ein, die beim Schütteln rasch zunimmt und sich schließlich zu Blaurot vertieft. Es wird 3—5 Minuten unter fortgesetzter Kühlung mit Eiswasser kräftig geschüttelt. Dann wird der Inhalt des Fläschchens nach vorherigem Abgießen der Hauptmenge des fast farblos gebliebenen Petroläthers auf zerstoßenes Eis gegossen. Die entstandene bröcklige, manchmal auch zähflüssige Ausscheidung wird vom Wasser getrennt und zur ersten Reinigung mit Methylalkohol digeriert, wobei die Schmieren größtenteils gelöst werden und das Produkt feinpulvrig wird. In den Fällen, in welchen diese Vorbehandlung mit Methylalkohol noch nicht zu einem pulvrigen Material führt, wird die Substanz mit Chloroform aufgenommen, worin sie ziemlich leicht mit intensiv roter Farbe löslich ist, und aus der filtrierten Lösung mit Methylalkohol gereinigt ausgeschieden. Schließlich wird ein- bis zweimal aus siedendem Eisessig umkrystallisiert.

Das auf diese Weise gewonnene Mesoxophenin ist in kleinen Täfelchen krystallisiert, welche in trocknem Zustand tiefviolett sind und je nach der Größe ein schwach oder stark kupferglänzendes Pulver bilden.

0,1468 g Subst.: 0,2959 g CO_2, 0,0653 g H_2O. — 0,1537 g Subst.: 0,1507 g $BaSO_4$:

$C_{22}H_{14}O_4S_2$	Ber. C 55,00	H 5,00	S 13,33
	Gef. „ 54,97	„ 4,98	„ 13,47.

Die Molekulargewichtsbestimmung wurde nach der Siedepunktsmethode in Chloroform mit dem von Drucker angegebenen, vorzüglich arbeitenden Apparat (innen und außen elektrische Heizung) ausgeführt.

I. 0,3668 g Subst.: 22,15 g Chloroform, 0,129° Siedepunktserhöhung. — II. 0,7358 g Subst.: 22,15 g Chloroform, 0,253° Siedepunktserhöhung. — III. 0,4143 g Subst.: 22,15 g Chloroform, 0,144° Siedepunktserhöhung.

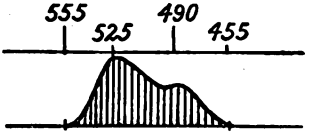
$C_{22}H_{14}O_4S_2$	Ber. 480	Gef. I. 462	II. 473	III. 468.

Mesoxophenin ist wenig löslich in Alkohol, Benzol, Nitrobenzol, fast unlöslich in Gasolin, reichlich löslich in Benzin und Chloroform. Es schmilzt bei 159—161° (wegen der dunklen Farbe ist der Schmelzpunkt nicht ganz scharf zu beobachten).

Digitized by Google

Eine Verküpung des Farbstoffes kann in Eisessig mittelst Zinkstaub geschehen. Die gelbe Küpe färbt sich nach dem Alkalischmachen an der Luft rasch wieder rot.

Die Verbindung besitzt ein charakteristisches Absorptionsspektrum, welches durch nebenstehende Figur gekennzeichnet ist (Lösungsmittel: Chloroform).



Wir haben die Kondensation von Thiophen auch mit Mesoxalsäure*methyl*ester ausgeführt. Das erhaltene Produkt entspricht dem Mesoxophenin, ist aber in allen Lösungsmitteln schwerer löslich als dieses. Für die Analyse wurde mehrmals aus siedendem Xylol umkrystallisiert. Schmelzp. 230—232°.

I. 0,1360 g Subst.: 0,0512 g H_2O, 0,2556 g CO_2. — II. 0,1421 g Subst.: 0,0504 g H_2O, 0,2675 g CO_2.

$C_{18}H_{16}O_4S_2$ Ber. C 50,93 H 3,80
Gef. I. „ 51,26, II. 51,34 I. „ 4,21, II. 4,0.

Über 3,4-Dimethyl-cyclopentan-1-on;

von *Franz Faltis* und *Hermann Wagner*.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Graz.]

(Eingelaufen am 10. Mai 1923.)

Für das Bixin, das manche Ähnlichkeit mit dem Carotin $C_{40}H_{56}$ aufweist, kommt als chromophore Gruppe wohl das Fulvenringsystem in erster Linie in Betracht. Faßt man weiter das Norbixin ($C_{25}H_{28}O_4$) als zu jenen im pflanzlichen Stoffwechsel so weit verbreiteten Produkten gehörig auf, deren Kohlenstoffskelett sich aus mehreren Isoprenmolekeln aufbaut (wozu nach Willstätter[1]) auch das Carotin zu zählen sein dürfte), so war, auf Grund gewisser einfacher Annahmen über die Art des Zusammentretens der fünf Isoprenbausteine, die Möglichkeit ins Auge zu fassen, daß beim oxydativen Abbau des Hydrobixins[2]), der mittlerweile in Angriff genommen wurde,

[1]) A. **355**, 1 (1907).
[2]) J. Herzig und F. Faltis, A. **431**, 41 (1923).

Digitized by Google

das bis jetzt noch unbekannte 3,4-Dimethyl-cyclopentan-1-on erhalten würde. Es wurde daher die Synthese dieses Körpers durchgeführt, um ihn auch, falls die Ergebnisse des Abbaues diese Vermutung bestätigen sollten, als Ausgangsmaterial für synthetische Versuche in der Hydrobixinreihe benutzen zu können.

Der prinzipielle Weg lag klar zutage: Crotonsäure war in β-Jodbuttersäure überzuführen, aus dieser nach dem Verfahren von Wislicenus[1]) die unbekannte $\beta\beta'$-Dimethyl-adipinsäure und daraus nach der allgemein anwendbaren Methode von Blanc[2]) durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und langsame Destillation das entsprechende Cyclopentanon darzustellen.

Als erste Aufgabe hatten wir uns gestellt, die bisher geübte, kostspielige Darstellung der β-Jod-buttersäure durch Anlagerung von Jodwasserstoff an Crotonsäure, welche großen Überschuß von Jodwasserstoff verlangt, dadurch zu umgehen, daß wir die β-Brom-buttersäure, deren Gewinnung von Lovén und Johanson[3]) genau beschrieben wurde, nach der Methode von Finkelstein[4]) mit einem geringen Überschuß von Jodnatriumlösung in Aceton in die β-Jodsäure überzuführen suchten. Die Methode bewährte sich sehr gut; die Reaktion verlief quantitativ.

Wir erhielten so die β-Jod-buttersäure nach dem Umkrystallisieren aus tiefsiedendem Petroläther in Form schöner, monokliner Krystalle vom konstanten Schmelzp. 32°. Daß wirklich, wie zu erwarten, β-Jod-buttersäure erhalten wurde und nicht ein durch Wanderung des Halogens entstandenes Isomeres (ihre Schmelzpunkte liegen bedeutend höher und zwar der der α-Jodsäure bei 41—42°, jener der γ-Jodsäure bei 40 bis 41°) konnten wir dadurch zeigen, daß die erhaltenen Krystalle bei der Hydrolyse mit Sodalösung β-Oxy-buttersäure gaben, da sie in der Lösung nach dem Entfernen des Jodes als Acetessigsäure nach Black[5]) identifiziert werden konnte.

Obwohl das Additionsprodukt von Jodwasserstoff an feste Crotonsäure schon öfter bearbeitet wurde, liegen so widersprechende ältere An-

[1]) A. **149**, 221 (1869).

[2]) C. **1907**, III, 685 (C. r. **144**, 1356); C. **1908**, III, 776 (Bull. Soc. Chim. de France [4] **3**, 780—786).

[3]) B. **48**, 1256 (1915). [4]) B. **43**, 1528 (1910).

[5]) Vgl. Rosenthaler, Nachweis organischer Verbindungen. S. 342.

Digitized by Google

gaben über dieses vor, daß die 4. Auflage des Beilstein überhaupt keine näheren Angaben über Schmelzpunkt usw. der β-Jod-buttersäure macht. Hemilian[1]) spricht nur von dem Entstehen rhombischer Krystalle, welche er infolge falsch gedeuteter Hydrolysierungsversuche als hauptsächlich α- neben wenig β-Jodbuttersäure auffaßt. Fittig und Alberti[2]) beschrieben eine schön krystallisierende, bei 110° schmelzende Jodbuttersäure, die sich neben einem öligen Isomeren bilden soll. Michael und Freer[3]) endlich wiesen nach, daß hierbei ausschließlich die β-Jodsäure entsteht, die sie aber nur als *niedrig* schmelzend, schön krystallisierend charakterisieren.

Bei der krystallographischen Untersuchung unserer β-Jod-buttersäure fanden wir in Groth, Chem. Krystallographie III, 249, der die krystallographischen Messungen der β-Jod-buttersäure von Haushofer[4]) bringt, eine in der chemischen Literatur verschollene Abhandlung von Hermann Marx, „Über Halogen- und Hydroxybuttersäure", Dissertation Freiburg i. B. (Bergzabern 1881) aus dem Laboratorium Erlenmeyer. Aus ihr geht hervor, daß Marx zum ersten Male die β-Jod-buttersäure, dargestellt durch Addition von Jodwasserstoff an feste Crotonsäure, richtig und exakt beschrieben (nur die Schmelzpunktsangabe (35°) weicht von unserem Befunde ab) und einwandfrei nachgewiesen hat, daß sich hierbei nur β-Jod-buttersäure bildet. Auch aus β-Oxy-buttersäure konnte er sie durch Einwirkung von Jodwasserstoff bei 120° im Rohre erhalten. Die krystallographische Untersuchung unserer β-Jod-buttersäure ergab größte Ähnlichkeit bezüglich der Winkelgrößen mit den Angaben Haushofers, der das Marxsche Präparat zur Messung verwendete, wenn auch infolge des Erweichens der Krystalle, Verschwindens der glänzenden Flächen und der Verfärbung im intensiven Lichte des Goniometers eine exakte Messung nicht durchgeführt werden konnte.

Die letzte Schwierigkeit, die zu überwinden war, bestand darin, daß das Verfahren von Wislicenus (a. a. O.), der Adipinsäure aus β-Jod-propionsäure durch Erhitzen mit sog. molekularem Silber auf 120—160° im offenen Gefäß darstellte, sehr schlechte Ausbeuten liefert. Jnce[5]) konnte die Ausbeute in diesem Falle dadurch befriedigender gestalten, daß er statt Silber- Kupferpulver verwendete und auf 160° erhitzte. Als wir diese Versuchsanordnung auf unsere β-Jod-buttersäure anwendeten, konnten wir die erwünschte ββ'-Dimethyl-adipinsäure nur in sehr schlechter Ausbeute erhalten[6]), da sich der größte Teil der Substanz zersetzt, bevor die Kondensation eintritt.

[1]) A. **174**, 324 (1874).
[2]) B. **9**, 1194 (1876). [3]) J. pr. [2] **40**, 96 (1889).
[4]) Z. K. **1881**, 6, 135; J. **1881**, 705.
[5]) Soc. **67**, 159 (1895).
[6]) Die ersten Versuche wurden von Frau Lotte Fischer (Budapest) ausgeführt, welche die Arbeit aus äußeren Gründen unterbrechen mußte.

Digitized by Google

Um diese Zersetzung, die sicher primär in der Bildung von Jodwasserstoff und Crotonsäure besteht, möglichst zurückzudrängen, wurde die Jodsäure mit dem doppelten der berechneten Menge Naturkupfers C im Rohre eingeschlossen und auf 160° erhitzt. Aber auch so ging, trotz Variation der Versuchsbedingungen, die Ausbeute an öligem Reaktionsprodukt (mit Wasserdampf nicht flüchtige, durch Ausäthern gewonnene Anteile, die im wesentlichen aus $\beta\beta'$-Dimethyladipinsäure bestehen mußten) nicht über 35—40 Proz. der Theorie, an krystallisierter Säure nicht über 20—25 Proz. hinauf. Der Zerfall war auch so nicht aufzuhalten. Es wurde immer Crotonsäure[1]) in beträchtlicher Menge gefunden; der primär gebildete Jodwasserstoff, der als solcher in den Druckgasen beim Öffnen der Bombe nicht nachgewiesen werden konnte, führte jedenfalls noch zu anderen unerwünschten Nebenreaktionen (Hydrierung, Abspaltung von Kohlendioxyd, das nachgewiesen werden konnte usw.). Es wurde daher schließlich derart mit Erfolg vorgegangen, daß Crotonsäure, das *eine* unschädliche Zerfallsprodukt, mit in die Bombe eingeschlossen wurde, wodurch das Dissoziationsgleichgewicht nach der Seite der unzerfallenen β-Jod-buttersäure verschoben wurde. So konnte die Ausbeute an Rohprodukt bis auf 80 Proz. der Theorie, an krystallisiertem Anteil bis auf 50 Proz. gesteigert werden. Die Frage der Synthese der $\beta\beta'$-Dimethyl-adipinsäure war daher in befriedigender Weise gelöst, da ja die Crotonsäure durch Behandeln mit Wasserdampf und Ausäthern ziemlich vollständig wieder zurückgewonnen werden kann.

Beide von der Theorie geforderten diastereomeren Säuren wurden in annähernd gleicher Menge aus dem Reaktionsprodukt herausgearbeitet, eine hochschmelzende, schwererlösliche Form vom Schmelzpunkte 133° (korr.) und nach mühsamem Umkrystallisieren eine tieferschmelzende vom Schmelzpunkte 103 bis 105° (korr.).

Beide wurden nach G. Blanc (a. a. O.) in die entsprechenden 3,4-Dimethylcyclopentan-1-one (cis und trans) übergeführt. Sie lieferten hierbei farblose, in Wasser unlösliche, in Äther leicht lösliche Öle, die den charakteristischen, feinen, aber

[1]) Identifiziert durch Geruch, Krystallgestalt und Schmelzpunkt, im mit Wasserdampf flüchtigen Anteil.

Digitized by Google

durchdringenden, an Kampfer und Pfefferminzöl erinnernden Geruch aufwiesen, wie er allen diesen cyclischen Ketonen eigentümlich ist. Durch den Siedepunkt, der für beide Isomere bei 162° (bei 730 mm Hg) liegt, waren sie nicht zu unterscheiden. Sie wurden deshalb zur weiteren Charakterisierung in ihre Semicarbazone übergeführt. Diese sind nach Zelinsky[1]) zur Identifizierung cyclischer Ketone besonders geeignet, besser als die Oxime, da sie leichter krystallisieren und rein zu erhalten sind.

Merkwürdigerweise lieferte das Pentanon aus der tiefschmelzenden Säure das höherschmelzende Semicarbazon (201—204° korr.), das andere schmilzt bei 175,5—176,5 (korr.).[2])

Experimenteller Teil.

Über die 3-Jod-butansäure-(1) (β-Jod-buttersäure).

Die nach Lovén und Johanson (a. a. O.) aus fester Crotonsäure dargestellte β-Brombuttersäure (Siedepunkt 114 bis 116° unkorr. bei 13—14 mm Hg)[3]) wurde nach Finkelstein (a. a. O.) mit einer 15-prozentigen Natriumjodidlösung in Aceton auf dem Wasserbad am Rückflußkühler gekocht, wobei etwas mehr als die äquimolare Menge Natriumjodid verwendet wurde. Man muß besonders darauf achten, daß das Aceton wasserfrei sei, weil die β-Jod-buttersäure in der Wärme leicht zu β-Oxybuttersäure verseift wird und die Ausbeute sich so verschlechtert. Bald nach dem Erwärmen beginnt die Ausscheidung des Natriumbromides. Nach einigen Stunden ist die Umsetzung beendet. Die Flüssigkeit hat sich braun gefärbt. $^3/_4$ des Acetons werden abdestilliert, man filtriert vom ausgeschiedenen Natriumbromid ab, das mit Aceton nachgewaschen wird, dann wird mit Wasser verdünnt und mit peroxydfreiem Äther ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat wird der Äther abdestilliert und die letzten Spuren von Aceton und Äther durch gelindes Erwärmen

---

[1]) B. **30**, 1541 (1897).

[2]) Eine ähnliche Umkehrung der Schmelzpunkte beobachtete auch Zelinsky (a. a. O.), der z. B. aus dem tiefer schmelzenden Oxim des einen αα'Dimethylcyclopentanons ein höherschmelzendes Semicarbazon darstellte und umgekehrt.

[3]) 0,1973 g Subst.: 0,2212 g AgBr.

$C_4H_7O_2Br$ Ber. Br. 47,86
Gef. „ 47,71.

Digitized by Google

im Vakuum entfernt. Es bleibt ein dunkelrotbraun gefärbtes, ziemlich zähes Öl in quantitativer Ausbeute zurück, welches auch nach längerem Stehen im Vakuum nicht krystallisiert. Es hält hartnäckig freies Jod zurück, eine qualitative Untersuchung zeigt, daß es bromfrei ist.

Zur quantitativen Bestimmung des Jodes wurde die Substanz mit dem 2—3fachen der berechneten Menge Natronlauge einige Zeit am Wasserbad erwärmt, wobei vollständige Verseifung stattfindet.

0,1141 g Subst. (im Vakuum): 0,1246 g AgJ.

$C_4H_7O_2J$ Ber. J 59,32

Gef. „ 59,03.

Zur weiteren Verarbeitung auf $\beta\beta'$Dimethyladipinsäure kann ohne weiteres das Rohprodukt verwendet werden.

Das Rohprodukt wurde zur Entfernung des freien Jods mit Quecksilber geschüttelt. Nach kurzem Stehen in der Kälte begann die Krystallisation, dann wurde kräftig durchgeschüttelt, um das Quecksilber möglichst fein in dem Brei zu verteilen. Über Nacht war das Ganze zu einem festen Krystallkuchen erstarrt, der durch die feinen Quecksilbertröpfchen und das ausgeschiedene Quecksilberjodid schmutziggrau gefärbt war. Zur Reinigung wurde die Masse in Petroläther (Siedep. 35 bis 55°) gelöst und filtriert. Beim Stehen in einer Kältemischung schieden sich Krystallkrusten aus, die teilweise noch etwas bräunlich gefärbt waren. Wurde einige Male aus tiefsiedendem Petroläther umkrystallisiert, zeigten die wasserklaren Krystalle einen konstanten Schmelzpunkt von 32° (korr.). Auch aus Wasser konnte die Säure bei gelindem und nicht zu langem Erwärmen umkrystallisiert werden. Wie schon erwähnt, tritt bei längerem Erwärmen Verseifung ein. Aus verdünnter Petrolätherlösung können die Krystalle wohlausgebildet, mit glänzenden Krystallflächen erhalten werden. Längere Zeit dem Tageslicht ausgesetzt, verschwinden die glänzenden Flächen und die Krystalle färben sich bräunlich. Diese Erscheinungen treten auch bei intensivem, künstlichem Licht auf, z. B. bei der krystallographischen Messung. Unter normalem Druck beginnt bei ungefähr 110° Zersetzung aufzutreten, weshalb eine Reinigung durch Destillation selbst im Vakuum von 10 mm Hg nicht möglich ist.

Digitized by Google

0,1454 g Subst.: 0,1598 g AgJ.

$C_4H_7O_2J$	Ber. J 59,32
	Gef. „ 59,40.

Herr Dr. Machatschki am mineralogischen Institute der Universität Graz hatte die Güte, die krystallographischen Daten der Säure zu bestimmen.

Gefunden wurde:

β-Jodbuttersäure, wahrscheinlich monoklin

$a : m$	ca. 80°
$m : o$	63,3—63,33°
$o : o'$	52,4°
$o' : m'$	63,35°.

Diese Flächen liegen sämtlich in einer Zone; die Winkel sind also nicht ohne weiteres mit den von Haushofer (a. a. O.) gemessenen zu vergleichen. Deshalb wurde auch eine andere Bezeichnung der Flächen gewählt. (Genauere Ergebnisse über Winkel und Indices konnten wegen des Weichwerdens während der Messung nicht erzielt werden.) Trotzdem spricht die auffallende Ähnlichkeit in den Winkelgrößen für die Identität der den verschiedenen Messungen zugrunde liegenden Präparate.

Darstellung der beiden 3, 4-Dimethyl-hexandisäuren (ββ′ Dimethyl-adipinsäuren).

β-Jod-buttersäure wurde mit $^2/_3$ ihres Gewichtes an Crotonsäure, dem Doppelten der theoretisch erforderlichen Menge Naturkupfer C, sowie entsprechend viel gut gereinigtem, ausgeglühtem Bimssteinpulver innig vermischt. Letzteres hat den Zweck, das Zubodensinken und Zusammenbacken des Kupfers möglichst zu verhindern. Die Mischung wurde im Rohr möglichst knapp eingeschmolzen, einige Stunden auf 110° und dann noch kurz auf 135—140° erhitzt. Um ein Springen der Bomben tunlichst zu vermeiden, empfiehlt es sich, das Erwärmen derselben im Autoklaven unter Gegendruck mit Aceton vorzunehmen. Beim Öffnen des Rohres geringer Druck. Die Reaktionsmasse wurde mit heißem Wasser ausgezogen und mit Wasserdampf behandelt, um die flüchtigen Beimengungen zu entfernen. So wurde der Hauptteil der zugesetzten Crotonsäure erhalten, der Rest beim Erwärmen des Rohproduktes im Vakuum entfernt. Nach dem Behandeln mit Wasserdampf wurde das in Lösung gegangene Kupfer mit Schwefelwasserstoff entfernt, das Filtrat vom Kupfersulfid eingeengt und ausgeäthert. Der Äther wurde getrocknet und abdestilliert. Das hinterbleibende gelbe Öl er-

Digitized by Google

starrt nach dem Erwärmen im Vakuum gleich zu einem breiigen Krystallkuchen. Gesamtausbeute an Rohprodukt ca. 80 Proz., an krystallisiertem Anteile ca. 50 Proz. der Theorie.

Die öligen Mutterlaugen, aus welchen durch Ausäthern in alkalischer Lösung nur Spuren von Verunreinigungen zu entfernen waren, ergaben einen Carboxylgehalt von durchschnittlich 40 Proz. (für $C_8H_{14}O_4$ 51,70 Proz.) und bei der Überführung in $\beta\beta'$Dimethyl-cyclopentanon 40 Proz. der für reine $\beta\beta'$Dimethyl-adipinsäure berechneten Menge. Ein Isolieren der Säure aus den Mutterlaugen durch fraktioniertes Ausfällen aus der ätherischen Lösung mit Ligroin war nicht möglich, da wieder ein Öl erhalten wurde. Auch ein Reinigen durch Destillation schien nicht ratsam, weil teilweise Anhydridbildung eintreten dürfte.

Die Isolierung des *hochschmelzenden* Stereoisomeren aus dem krystallisierten Anteil bot keine Schwierigkeiten. Durch wiederholtes fraktioniertes Krystallisieren aus Wasser wurden die Krystalle von Verunreinigungen und dem leichterlöslichen Anteil getrennt. Die Säure scheidet sich zuerst als schneeweiße, feinkrystalline, harte Kruste an den Gefäßwänden ab. Durch wiederholtes Umkrystallisieren wurden daraus schließlich monokline, blättchenförmig ausgebildete, oft miteinander verwachsene, wasserhelle Krystalle vom konstanten Schmelzp. 133° (korr.) erhalten. Ziemlich leicht löslich in warmem Wasser, schwer in kaltem, fast unlöslich in Ligroin, leicht löslich in Äther.

12,66 mg Subst.: 6,55 ccm $^1/_{45}$ n-NaOH. —
19,20 mg Subst.: 38,76 mg CO_2, 14,07 mg H_2O[1])

$C_8H_{14}O_4$	Ber. C 55,14	H 8,11	COOH 51,70
	Gef. „ 55,05	„ 8,20	„ 51,74.

Die Gewinnung der *tiefschmelzenden* Form bereitete deshalb ziemliche Schwierigkeiten, weil ein Teil der Verunreinigungen ähnliche Löslichkeitsverhältnisse zu zeigen scheint wie die Säure selbst. Durch öfteres fraktioniertes Krystallisieren aus Wasser wurden schließlich Fraktionen erhalten, die nach schwachem Sintern bei 92° bei 100—102° schmolzen und durch weiteres Umkrystallisieren den Schmelzpunkt nicht mehr wesentlich änderten. Die Säure schied sich in Form schneeweißer, zusammenhängender feinkrystalliner Drusen an den Gefäßwänden aus, auch aus verdünnten Lösungen, sowie beim Abdunsten

[1]) Diese und die folgenden Mikroanalysen wurden von H. F. Viebock ausgeführt, wobei ihm an dieser Stelle bestens gedankt sei.

Digitized by Google

über Schwefelsäure, ebenso aus Benzol und Äther. Durch Benzol wurde noch etwas ölige Verunreinigung entfernt, doch kein bedeutend besserer Schmelzpunkt erzielt, durch Äther endlich konnte ein konstanter Schmelzpunkt von 104—105° (korr.), mit schwachem Sintern bei 102° erreicht werden. Mischschmelzpunkte mit der hochschmelzenden Säure zeigten keine Depression.

10,16 mg Subst.: 7,76 ccm 0,01500 n-$Ba(OH)_2$. — 4,531 mg Subst.: 9,191 mg CO_2, 3,443 mg H_2O.

$C_8H_{14}O_4$	Ber. C 55.14	H 8,11	COOH 51,70
	Gef. „ 55,32	„ 8,20	„ 51,56.

Die beiden 3,4-Dimethyl-cyclopentan-1-one und ihre Semicarbazone.

Beide $\beta\beta'$-Dimethyl-adipinsäuren wurden für sich nach Blanc (a. a. O.) mit Essigsäureanhydrid einige Stunden erwärmt. Nach dem Entfernen des überschüssigen Essigsäureanhydrides im Vakuum wurde die zurückbleibende Reaktionsmasse, welche schwach gelblich gefärbt war, der langsamen Destillation bei normalem Druck unterworfen. Bei 170—180° begann die Kohlendioxydabspaltung und der den Cyclopentanonen eigentümliche Geruch aufzutreten, die Hauptmenge ging zwischen 205—210° über. Das Destillat wurde in einem Fraktionierkolben aufgefangen und rektifiziert; der größte Teil ging hierbei unter normalem Druck bei 153—155° über. Die Ausbeute an *3,4-Dimethyl-cyclopentan-1-on* ist in beiden Fällen nahezu theoretisch.

Zur Darstellung der *Semicarbazone* wurde nach Zelinsky (a. a. O.) eine Lösung von 20 g Semicarbazidchlorhydrat, 20 g Kaliumacetat in 60 g Wasser verwendet. Das Reagens wurde in geringem Überschuß zu dem Keton gegeben, und beim Umschütteln begann gleich, ohne Zugabe von Alkohol, die Ausscheidung des Semicarbazones in Form reinweißer Krystallaggregate. Durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol wurden die Semicarbazone leicht rein erhalten.

Aus dem $\beta\beta'$-Dimethyl-cyclopentanon, dargestellt aus der $\beta\beta'$-Dimethyladipinsäure vom Schmelzp. 133°, wurde ein Semicarbazon erhalten, welches in farblosen, feinen, glänzenden Nädelchen krystallisierte, die an der Luft und beim Trocknen bei 100—105° undurchsichtig werden.

Digitized by Google

Der konstante Schmelzpunkt 175,5—176° (korr.), mit schwachem Sintern und Verfärbung bei 171° (teilweise Zersetzung), wurde beim Vorwärmen des Apparates auf 165° und einer Temperatursteigerung von 1° in der Minute beobachtet. Eine Depression beim Mischen mit dem höherschmelzenden Semicarbazon konnte auch hier nicht festgestellt werden.

4,327 mg Subst. (bei 105°): 9,048 mg CO_2, 3,399 mg H_2O.
$C_8H_{15}ON_3$ Ber. C 56,77 H 8,94
Gef. „ 57,03 „ 8,79.

2.670 mg Subst. (bei 105°): 0,638 ccm N (29,5°, 731 mm).
$C_8H_{15}ON_3$ Ber. N 24,83
Gef. „ 24,41.

Das $\beta\beta'$-Dimethyl-cyclopentanon, dargestellt aus $\beta\beta'$-Dimethyladipinsäure vom Schmelzp. 103—105°, gab ein Semicarbazon, welches in seideglänzenden, langen flachen Nadeln krystallisierte und beim Schmelzen unter Zersetzung sich dunkelbraun färbte. Der konstante Schmelzp. 201—202° (korr.) mit Beginn des Sinterns bei 195° und Auftreten von Bräunung wurde beim Vorwärmen des Apparates auf 190° beobachtet.

4,342 mg Subst. (bei 105°): 9,082 mg CO_2, 3,508 mg H_2O.
$C_8H_{15}ON_3$ Ber. C 56,77 H 8,94
Gef. „ 57,05 „ 9,04.

3,814 mg Subst. (bei 105°): 0,889 ccm N (27,5°, 733 mm).
$C_8H_{15}ON_3$ Ber. N 24,83
Gef. „ 24,98.

Zur Strukturfrage der Apophyllensäure;

von *Alfred Kirpal* und *Ewald Reiter.*

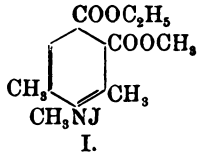
[Aus dem chem. Laboratorium der deutschen Universität Prag.]

(Eingelaufen am 10. Mai 1923.)

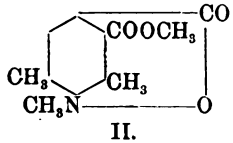
Durch Einwirkung von Silberoxyd auf das Jodmethylat des α,α'-Dimethylcinchomeronsäure-β-Metyl-γ-Äthylesters (I) erhielten Mumm und Gottschaldt[1]) α,α'-Dimethylcinchomeronsäuremethylbetain-β-Methylester (II).

[1]) B. 55, 2075 (1922).

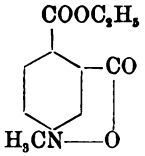
Digitized by Google



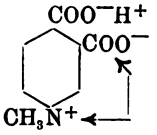
I.



II.



III.



IV.

Die Reaktion könnte, nach Meinung der Genannten, ebensogut zum β-Betain führen wie zum γ-Betain, wenn ausschließlich letztere Verbindung entsteht, sei die Neigung zur Bildung eines γ-Betainringes erwiesen und somit dem freien Dimethylcinchomeronsäure-Betain, sowie der Apophyllensäure die Struktur eines γ-Betains zuzuschreiben.

Entgegen dieser Auffassung erblicken wir die hauptsächliche Ursache des einseitigen Reaktionsverlaufes in der räumlichen Behinderung der in β-Stellung befindlichen Estergruppe und der dadurch hervorgerufenen Verzögerung der Verseifungsgeschwindigkeit dieser Gruppe.

Wir haben den Mumm-Gottschaldtschen Versuch auf das Jodmethylat des sterisch nicht behinderten β-Methyl-γ-Äthyl-Cinchomeronsäureesters übertragen und konnten aus dem Reaktionsprodukt zwei verschiedene Betainester, vorwiegend Cinchomeronsäuremethylbetain-γ-Äthylester (III) isolieren.

Wiewohl eine Verschiedenheit der Alkylgruppen die Verseifungsgeschwindigkeit der Ester durch Alkali nicht wesentlich verändert, haben wir doch, um die Verhältnisse möglichst einfach zu gestalten, auch das Jodmethylat des Cinchomeronsäuredimethylesters mit Silberoxyd behandelt und fanden den analogen Reaktionsverlauf.

Bei der alkalischen Halbverseifung des neutralen Cinchomeronsäureesters entsteht fast ausschließlich β-Ester.[1]) Die in γ-Stellung befindliche Estergruppe zeigt demnach eine größere Verseifungsgeschwindigkeit. Wir durften ähnliche Verhältnisse auch bei dem Esterzerfall unserer Ammoniumbase erwarten;

[1]) Kaas, M. 23, 250 (1902).

Digitized by Google

wenn dies nicht der Fall war, sondern vorwiegend die in γ-Stellung befindliche Estergruppe verseift wurde, sehen wir uns versucht, den Reaktionsverlauf aus der Neigung zur Bildung eines β-Betains zu erklären.

So wird die von Mumm und Gottschaldt aufgestellte Hypothese, welche unsere Apophyllensäureformel endgültig beseitigen sollte, unvermutet zu einer Stütze derselben.

Durch Einwirkung von Jodmethyl auf das Silbersalz der Apophyllensäure wurde von dem einen von uns[1]) ein Ester gewonnen, dessen Struktur analog Formel III festgestellt werden konnte. Unter der stillschweigenden Voraussetzung, daß das Silberatom bei der Salzbildung an dieselbe Stelle tritt, welche vorher das Wasserstoffatom eingenommen hatte, wurde die Apophyllensäure als ein β-Betain angesprochen.

Mumm und Gottschaldt halten die Voraussetzung nicht vereinbar mit der modernen Pfeifferschen[2]) Auffassung der Betaine als dipolartige Gebilde. Dem gegenüber glauben wir nicht, daß unsere Beweisführung durch die Pfeiffersche Theorie der Betaine, der wir uns gerne anschließen, abgeändert wird. Wofern die elektrostatischen Anziehungskräfte im Molekül der Apophyllensäure in bestimmter Richtung stärker zur Geltung kommen, wie dies in der Formel IV (S. 113) durch die Pfeillinien angedeutet wurde, kann sowohl die Stellung des Wasserstoffions bestimmt sein, als auch die Möglichkeit für den Eintritt elektropositiverer Elemente an der Stelle, die vorher der Wasserstoff inne hatte, bestehen, andernfalls wäre das Entstehen zweier verschiedener Silbersalze aus der wäßrigen Lösung der Säure zu erwarten.

Schließlich möchten wir noch hervorheben, daß durch Einwirkung von Diazomethan auf Apophyllensäure der gleiche Ester entsteht, wie aus dem Silbersalz und Jodmethyl.

Beschreibung der Versuche.

Jodmethylat des Cinchomeronsäure-β-Methyl-γ-Äthylesters (analog 1).

Die gemischten Ester der Cinchomeronsäure lassen sich bequem nach der Methode von H. Meyer aus dem sauren Ester der Cinchomeronsäure mit Hilfe von Thionylchlorid und Alkohol

[1]) Kirpal, M. 24, 519 (1903). [2]) B. 55, 1762 (1922).

Digitized by Google

gewinnen. Der Methyläthylester der Cinchomeronsäure reagiert schon bei Zimmertemperatur mit Jodmethyl, die anfängliche Lösung erstarrt nach einiger Zeit zu einer festen Krystallmasse. Aus Wasser umkrystallisiert erhält man das Jodmethylat in zollangen Prismen, welche den Zersetzungspunkt von 170° zeigen. Die trockene Substanz wurde nach der Methode von Zeisel analysiert:

0,1561 g Subst.: 0,2160 g AgJ.

$C_{13}H_{18}O_4NJ$	Ber.	OCH_3	9,15	OC_2H_5	13,28
	Gef.	„	9,01	„	13,06.

Einwirkung von Silberoxyd auf das Jodmethylat.

Die wäßrige Lösung des Jodmethylates wurde mit einem geringen Überschusse von Silberoxyd geschüttelt und die neutral reagierende Lösung auf dem Wasserbade eingedampft. Nach mehrtägigem Stehen über Schwefelsäure wurde der teilweise krystallin erstarrte Rückstand in absolutem Alkohol gelöst und mit wasserfreiem Äther fraktioniert gefällt. Bei vorsichtigem Zusatz von Äther scheiden sich zunächst farblose Krystalle ab, die nach nochmaligem Umkrystallisieren einen Zersetzungspunkt von 205° zeigten. Die Substanz erwies sich als identisch mit dem aus dem Silbersalze der Apophyllensäure mit Jodäthyl dargestellten γ-Äthylester. Auf weiteren Ätherzusatz konnte aus dem Filtrate ein Körper isoliert werden, der nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Äther-Alkohol und vorhergehendem Trocknen bei 100° einen Zersetzungspunkt von 182° zeigte und in allen Eigenschaften mit dem seinerzeit[1]) dargestellten Cinchomeronsäure-Methylbetain-β-Methylester übereinstimmte.

Wir haben das Jodmethylat auch in alkoholischer Lösung mit Silberoxyd behandelt. Während die Verseifung der Ammoniumbase in wäßriger Lösung momentan erfolgt, läßt sich in alkoholischer Lösung der Vorgang zeitlich verfolgen. Man erhält nach dem Schütteln mit Silberoxyd eine stark alkalisch reagierende Flüssigkeit, die erst nach mehrstündigem Stehen neutral wird.

Die Reaktionsprodukte sind dieselben wie bei der Verseifung in wäßriger Lösung.

[1]) **M. 24**, 519 (1913).

Digitized by Google

Jodmethylat des Cinchomeronsäure-dimethylesters.

Die Lösung des Esters in Jodmethyl erstarrte nach einiger Zeit zu einer festen Krystallmasse. Aus Methylalkohol krystallisiert das Jodmethylat in schwach gelb gefärbten Nädelchen. Zersetzungspunkt: 157°.

Methoxylbestimmung nach Zeisel:

0,1561 g Subst.: 0,2165 g AgJ.

$C_{11}H_{16}O_4NJ$ Ber. OCH_3 18,38
Gef. „ 18,34.

Die wäßrige Lösung des Jodmethylates wurde mit Silberoxyd behandelt, das Filtrat eingedampft und längere Zeit über Schwefelsäure stehen gelassen. Der Rückstand in absolutem Alkohol gelöst, scheidet alsbald reichlich Krystalle ab, die aus Methylalkohol umkrystallisiert, nach dem Trocknen bei 100° den Zersetzungspunkt von 218° zeigten. Die Verbindung erwies sich als identisch mit dem aus dem Silbersalz der Apophyllensäure und Jodmethyl dargestellten γ-Methylester. Aus dem alkoholischen Filtrate der ersten Krystallisation konnte durch vorsichtigen Ätherzusatz der bei 182° unter Zersetzen schmelzende isomere β-Ester abgeschieden werden.

Cinchomeronsäuremethylbetain-γ-Äthylester.

Das Silbersalz der Apophyllensäure, dargestellt aus einer wäßrigen Lösung derselben mit Silbercarbonat, wurde in absolutem Alkohol suspendiert und nach Zusatz von Jodäthyl 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Das Filtrat wurde eingedampft, mit absolutem Alkohol aufgenommen und mit Äther gefällt. Aus absolutem Alkohol umkrystallisiert, wurden farblose Nadeln vom Zersetzungspunkt 205° erhalten.

Einwirkung von Diazomethan auf Apophyllensäure.

Apophyllensäure in äußerst feiner Verteilung wurde in absolutem Alkohol suspendiert und kurze Zeit mit Diazomethan behandelt. Bevor die ganze suspendierte Masse gelöst war, wurde abfiltriert und das Filtrat mit Äther rasch gefällt. Der Niederschlag, aus Äther-Alkohol umkrystallisiert, zeigte den Zersetzungspunkt 218°. Bei längerem Einwirken von Diazomethan auf Apophyllensäureester treten tiefgreifende Umsetzungen ein.

Digitized by Google

Studien an konzentrierten Salzlösungen;

von *R. O. Herzog* und *W. Bergenthun.*

[Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Faserstoffchemie.]

(Eingelaufen am 11. Mai 1923.)

Konzentrierte Lösungen hydratisierter Salze vermögen Nebenvalenzbindungen zu sprengen, die im Aufbau hochmolekularer Stoffe, wie der Polysaccharide und Proteine, eine wesentliche Rolle spielen. Um einen Einblick in diese Verhältnisse zu gewinnen, ist bereits vor einiger Zeit damit begonnen worden, zunächst die Auflösung von Cellulose und Acetylcellulose[1]) in hochkonzentrierten Salzlösungen zu studieren. Diese Untersuchungen boten Anlaß, das Verhalten von einfachen Kohlehydraten[2]) in konzentrierten Salzlösungen zu prüfen. In der vorliegenden Mitteilung werden auf zwei verschiedenen Wegen angestellte Vorversuche über diese Frage mitgeteilt: Der Einfluß von Zuckerzusatz auf den Siedepunkt konzentrierter Salzlösungen und die Verteilung des Cellobioseoktacetats zwischen Chloroform und konzentrierter Rhodancalciumlösung.

I. Einfluß von Zuckerzusatz auf den Siedepunkt konzentrierter Salzlösungen.

Die *Versuchsanordnung* entspricht einem Vorschlag der Herren Geheimrat Beckmann und Prof. Liesche.[3])

Die siedende Salzlösung wird in einem Kolben von etwa 300 ccm sehr heftig, aber gleichmäßig gerührt; der Rührer macht etwa 2000 Umdrehungen pro Minute. Der Kolben ist vierfach tubuliert: Der vertikale Tubus trägt den Rührer (Buchse mit dampfdichtem Abschluß); je ein seitlicher Stutzen ist für den Rückflußkühler und das Beckmann-Thermometer, der vierte zur Einführung der Substanz bestimmt.

Die Meßgenauigkeit beträgt etwa 10 Proz.; in der Regel werden zu hohe Werte erhalten. Das Thermometer zeigt etwa 2 Minuten nach dem

[1]) Z. f. physiol. Ch. 111, 287 (1920); 117, 61 (1921).

[2]) Lit. über Komplexverb. von Kohlehydraten u. Salzen bei P. Pfeiffer, Organ. Molekülverb. 1922, S. 38; s. auch D. R. P. 288966, 305367.

[3]) Wir sind beiden Herren für freundliche Ratschläge zu großem Dank verpflichtet. Genaueres über die Versuchsanordnung werden sie selbst demnächst mitteilen.

Digitized by Google

Zusatz wieder konstanten Stand, der nach jedem Zusatz durch 10 Minuten beobachtet wurde.

Die meisten Versuche sind mit *Chlorcalciumlösung* und *Rohrzucker* angestellt worden. Die Zucker-chlorcalciumlösung blieb nur so lange im Sieden, als keine Veränderung des Zuckers nachgewiesen werden konnte. Diese machte sich sogleich durch Gelbfärbung äußerlich kenntlich; sobald die Verfärbung eintritt, steigt der Siedepunkt der Lösung langsam und der — von Chlorcalcium befreite — Zucker reduziert Fehlingsche Lösung.

Die angewandten Salzkonzentrationen lagen zwischen 5,97 9,50 norm. Ihre Dichten sowie die Siedepunkte wurden mit den Daten von Gerlach[1]) verglichen und zeigten mit ihnen gute Übereinstimmung. Die zugesetzten Zuckermengen waren 8—45 g auf etwa 300 ccm Lösungsvolumen.

Die Ergebnisse der Versuche, auf die im einzelnen nicht eingegangen werden soll, waren folgende:

Die nach der Raoultschen Gleichung berechnete Siedepunkterhöhung trat in keinem Fall ein. Bei Chlorcalciumkonzentrationen von etwa 7 norm. wurde zwar eine solche beobachtet, aber stets eine geringere als die berechnete. War die Chlorcalciumkonzentration höher, so zeigte sich *Erniedrigung des Siedepunktes* bis zu mehr als 0,1°, ja bis 0,3°, bei bestimmten Konzentrationen auch *keine Veränderung.* Auch bei Zusatz von Milchzucker oder Mannit zu 8,09 n., von Traubenzucker zu 8,90 n-Chlorcalciumlösung wurde *Erniedrigung* des Siedepunktes beobachtet. Konzentrierte Lösungen von Lithiumchlorid und Calciumrhodanid gaben gleichfalls *Erniedrigung*, wenn Rohrzucker zugesetzt wurde. Wurde dagegen eine 5,3 n-Natriumchloridlösung verwendet, so trat auf Zuckerzusatz keine sehr erhebliche Abweichung von der berechneten *Erhöhung* auf.

Es war nun die Frage, inwiefern solche Beobachtungen etwa zu einem Verständnis der sich in der Lösung vielleicht bildenden Verbindungen zwischen Salz, Zucker und Wasser herangezogen werden können.[2])

---

[1]) Vgl. Landolt-Börnstein, 3. Aufl. 1905.

[2]) Für die Diskussion der Versuche sind wir Herrn Dr. M. Polanyi sehr zu Dank verpflichtet.

Digitized by Google

Die Veränderung des Dampfdruckes durch den Zuckerzusatz läßt sich aus der Clausius-Clapeyronschen Formel berechnen, die für kleine Siedepunktsänderungen, seien sie positiv oder negativ, streng gilt. Aus ihr folgt, da die latente Verdampfungswärme stets negativ ist, daß die Veränderungen des osmotischen Druckes stets dasselbe Vorzeichen haben, wie die Änderungen des Siedepunktes. Somit sind die beobachteten Abweichungen von den idealen Lösungsgesetzen nur verständlich durch Veränderung der Verdampfungswärme des Lösungsmittels. Sie kann bei konzentrierten Lösungen schon nach geringem Zusatz eintreten. Die Differenz der Verdampfungswärme vor und nach dem Zuckerzusatz würde sich in einer entsprechenden Veränderung der Verdünnungswärme anzeigen. Die weitere Überlegung zeigt, daß sich aus der Größe des osmotischen Drucks, wie er aus der Siedepunktsveränderung berechnet werden kann, kein Einblick in die Natur der in der Lösung vorhandenen Komplexe ergibt.

Aus dem osmotischen Druck lassen sich nur dann Rückschlüsse auf die Anzahl gelöster Moleküle ziehen, wenn die Verdünnungswärme der Lösung gleich Null ist. Bei den untersuchten Lösungen ist dies aber nicht der Fall, sondern die Verdünnungswärmen erreichen die Größenordnung der Verdünnungsarbeit. Man kann einen Schluß auf die Molekülzahl nur ziehen, wenn man spezielle Annahmen macht, die sich im vorliegenden Falle daraus ergeben, daß gerade stark hydratisierte Salze, also Lösungen mit starken positiven Verdünnungswärmen, angewandt werden. Als Ursache des osmotischen Druckes kommt nebst der Wärmebewegung das *Wasseranziehungsvermögen* in Betracht, dessen Größenordnung durch die Verdünnungswärme gegeben ist und durch Gleichsetzung der Verdünnungswärme mit der Verdünnungsarbeit folgt.

Die Auswertung ist für Chlorcalciumlösungen unter Benutzung von orientierenden Versuchen durchgeführt worden, die wir Herrn J. H. Chowdhuri verdanken. Die Dampfspannungen und die spezifischen Wärmen wurden den Landolt-Börnsteinschen Tabellen entnommen. Die Rechnung entspricht völlig der von Nernst[1]) für „ideale konzentrierte Lösungen“ von Schwefelsäure in Wasser.

[1]) Nernst, Theoretische Chemie, 8.—10. Aufl. 1921, S. 171.

Digitized by Google

n	p	$\frac{\partial Q(n)}{\partial n}$	$\left(\frac{\partial Q(n)}{\partial n}\right)_{n=n_2} - \left(\frac{\partial Q(n)}{\partial n}\right)_{n=n_1}$ [1]
—	4,620	—	—
21,95	3,675	9,4	12
20,98	3,612	15,3	18
19,69	3,512	22,2	30
17,92	3,372	32,7	32
16,21	3,175	44,6	38
14,50	2,925	51,2	50
13,09	2,662	70,8	66
11,77	2,337	84,7	76
10,51	2,000		

Trotzdem nur ein recht wenig genaues Zahlenmaterial zur Verfügung stand, zeigt sich, daß die Verdünnungsarbeit (3. Kolumne) der Verdünnungswärme sehr annähernd gleich gesetzt werden kann, so daß ohne Zuhilfenahme weiterer Annahmen Schlüsse auf die in Lösung befindlichen Komplexe nicht gezogen werden können.

II. Verteilung von Cellobioseoctacetat zwischen Chloroform und konzentrierter wäßriger Chlorcalciumlösung.

Die beiden Lösungsmittel wurden gewählt, weil sie einander nicht in merkbaren Mengen lösen, während sie vom Acetat ge-

Normalität der Rhodancalciumlösung	Angewandtes Acetat in mg pro 10 ccm	Verteilungskoeffizient des Acetats zur Salzlösung: Chloroform (Mittelwert)
9,08	470	3,83
	331,4	3,38
	191,2	3,61
	96,6	3,86
	47,8	3,20
8,68	476,2	0,57
	350,6	0,54
	200	0,56
	101,8	0,56
	52,5	0,58
7,90	476,2	0,04
	350,6	0,05
	200	0,04
	101,8	0,06
	52,5	0,03

[1]) Die Bedeutung der Buchstaben ist dieselbe, wie in dem Lehrbuch von Nernst. (n = Moleküle Wasser auf 1 Mol gelösten Stoff; p = osmotischer Druck, Q = Verdünnungswärme.)

Digitized by Google

nügend große Mengen aufnehmen. 10 ccm des in Chloroform gelösten Acetats wurden mit 10 ccm Rhodancalciumlösung 12 Stunden auf der Maschine geschüttelt. Die Bestimmung des Acetats geschah vor und nach der Ausschüttelung in je 5 ccm der Chloroformlösung nach vorsichtigem Abdampfen des Lösungsmittels im Porzellantiegel.

Die vorstehende Tabelle gibt einen Überblick über die Versuchsergebnisse.

Der *Verteilungskoeffizient bleibt für* **eine** *Salzkonzentration konstant und fällt stark mit abnehmender Salzkonzentration.* (Die Löslichkeit des Cellobioseoctacetats in Rhodancalciumlösung wird bei einer etwa 7,7 n-Salzlösung nachweisbar.) Weitere Versuchsreihen führten zu dem gleichen Ergebnis. Zu seiner Deutung bedürfte es einer genaueren Kenntnis der Rhodancalciumlösung, die deswegen zur Orientierung gewählt wurde, weil sie die beste Lösefähigkeit für das Acetat besitzt.

Über α-Vinyl-Crotonaldehyd und vermutlichen Sorbinaldehyd aus Äthanal;

von *S. Zeisel* und *M. Neuwirth.*

[Aus dem Chem. Laboratorium der Hochschule für Bodenkultur in Wien.]

(Eingelaufen am 11. Mai 1923.)

I. Theoretischer Teil.

Kekulé[1]) gewann eine Substanz der beiläufigen Zusammensetzung C_6H_8O, Siedep. etwa 172°, in einer zur eingehenderen Untersuchung unzureichenden Menge teils als eines der Nebenprodukte bei der Darstellung von Crotonaldehyd aus Acetaldehyd mittelst $ZnCl_2$, teils durch Kondensation von Acetaldehyd mit Crotonaldehyd unter Anwendung desselben Kondensationsmittels. Bezüglich Auftretens einer isomeren Verbindung findet sich bei ihm keinerlei Andeutung.

Zeisel und v. Bittó[2]) verarbeiteten eine größere Menge von höher siedenden, jedoch mit Wasserdampf noch übertreib-

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. **162**, 105—107 (1872).
[2]) M. **29**, 591—605 (1918).

Digitized by Google

baren Produkten der Kondensation von Äthanal mit Hilfe von Natriumacetat. Sie vermochten aus diesem Materiale durch Vakuumdestillation zwei Hauptanteile mit den Kpp.$_{24-26}$ 55—60° und 75—80° oder den Kpp. 141—143° (gemessen) und 168,3° (berechnet) abzuscheiden und beide ausreichend als doppelt ungesättigte, demnach acyclische Aldehyde zu kennzeichnen.

Sabatier und Gaudion[1]) erhielten durch Überleiten von Acet- oder auch Paraldehyddampf über UO_2 bei 360° neben anderem ein Produkt C_6H_8O, Kp. etwa 170°, welches als ein Hexadienal anzusprechen ist, da es sich zu Hexanol-1 hydrieren ließ. Im Hinblick auf seine Entstehungsweise wiesen sie diesem Aldehyd die Strukturformel $CH_3.CH:CH.CH:CH.CHO$ zu. Es erscheint nicht ganz ausgeschlossen, daß zwar ursprünglich ein Stoff dieser Konstitution entstanden ist, sich jedoch unter der Einwirkung der beträchtlich hohen Temperatur bei der Kondensation, vielleicht auch des verwendeten Katalysators durch Verschiebung der Doppelbindungen in der C-Kette isomerisiert hat. Einen isomeren Aldehyd von merklich niedrigerem Siedep. scheinen Sabatier und Gaudion nicht beobachtet zu haben.

Unsere Arbeit knüpft an die von Zeisel und v. Bittó an. Sie war experimentell bereits 1908 fertiggestellt.[2])

Wir haben Acetaldehyd mittelst Natriumacetat kondensiert, aus dem Kondensat jene Fraktion roh abgetrennt, welche die von Zeisel und v. Bittó beschriebenen Isomeren enthalten mußte, und das Gemenge der beiden C_6H_8O der Einwirkung von Eisen und Essigsäure unterworfen. Dieses Hydrierungsmittel wurde gewählt, weil es sich bereits in einer Anzahl von analogen Fällen als brauchbar erwiesen hatte und weil es nach früheren Erfahrungen keinerlei Komplikationen durch Umlagerungen und Pinakonisierung befürchten ließ. Die beiden Aldehyde wurden nicht voneinander getrennt, da dem einen von uns bereits bekannt war, daß die erschöpfende Fraktionierung des Gemenges sehr zeitraubend und mühselig und infolge der Verharzbarkeit und Autoxydabilität der Komponenten mit großen Substanzverlusten verknüpft ist. Es war zu erwarten, daß die

[1]) C. r. **166**, 632—636 (1908), uns nur im Referat C. **89**, II., 109 (1918) zugänglich gewesen.

[2]) Max Neuwirth, Dissertation der Technischen Hochschule in Wien 1908.

Digitized by Google

Trennung der gemengten Hydrierungsprodukte derartigen Schwierigkeiten nicht begegnen werde.

Nach einer Reihe von präparativen Operationen, auf welche weiter unten näher eingegangen wird, gelangten wir schließlich zum Diäthylacetaldehyd und zum prim. n. Hexylalkohol. Zweifellos entstammt dieser dem höher siedenden C_6H_8O, jener dem flüchtigeren Isomeren. In ersterem erscheint somit die normale C_6-Kette, in letzterem die verzweigte $\overset{\overset{C}{|}}{C.C.C.C.C}$ nachgewiesen. Die Sicherheit dieser Schlußfolgerung wird nicht berührt durch den an sich auffälligen Umstand, daß unter denselben Versuchsbedingungen, unter welchen das Hexadienal zum Hexanol (1) hydriert wurde, die Umbildung seines Isomeren beim gesättigten Aldehyd stehen blieb, anscheinend infolge sterischer Behinderung.

Aus unserem Befunde über die Struktur der C-Ketten in den isomeren C_6H_8O ergibt sich zunächst für die Entstehung des Hexadienals unter Heranziehung der bekannten Liebenschen Kondensationsregeln für hydroxylfreie Aldehyde in Übereinstimmung mit Sabatier und Gaudion die Formulierung:

$$\left.\begin{aligned} CH_3.CH{:}CH.CHO + CH_3.CHO &= CH_3.CH{:}CH.CHOH.CH_2.CHO \\ &= CH_3.CH{:}CH.CH{:}CH.CHO + H_2O \end{aligned}\right\} \quad (I)$$

Ob das schließlich erhaltene Hexadienal noch Sorbinaldehyd oder ein hinsichtlich der Äthylenbindungen isomerisiertes Produkt ist, wäre noch in geeigneter Weise sicherzustellen. Auch bieten die fast zusammenfallenden Kpp.-Angaben in den Abhandlungen von Kekulé, Zeisel und v. Bittó sowie Sabatier und Gaudion wegen ihrer teilweisen Ungenauigkeit und des gewiß nicht sehr großen Einflusses einer bloßen Verschiebung der doppelten C-Bindungen auf die Kpp. keine volle Gewähr für die Identität der 3 Präparate.

Um für die nachgewiesene *„verzweigte* Kondensation" zu einer ungezwungenen Vorstellung zu gelangen, ist es gestattet, ja geboten, anzunehmen, daß die Liebensche Regel sinngemäß auch für die Aldole gilt. Dies führt in unserem Falle zur Kondensationsgleichung:

$$\left.\begin{aligned} CH_3.CHOH.\underset{\overset{|}{CHO}}{CH_2} + CHO.CH_3 &\longrightarrow CH_3.CHOH.\underset{\overset{|}{CHO}}{CH}.CHOH.CH_3 \\ &\longrightarrow CH_2{:}CH.\underset{\overset{|}{CHO}}{C}{:}CH.CH_3 + 2H_2O \end{aligned}\right\} \quad (II)$$

Digitized by Google

Bezüglich der hier angenommenen Abspaltungsweise von 2 Mol. H_2O aus dem zweihydroxyligen Zwischenaldol war für uns die bekannte Erfahrung maßgebend, daß bei Anhydrisierungen das Methin leichter einen Wasserstoff abgibt als das Methyl. Ist derart das erste Wassermolekül abgespalten, so kann, da im konkreten Falle Ringbildung ausgeschlossen ist, die zweite Entwässerungsstufe nur mehr zur Bildung der Gruppe $CH_2{:}CH$ führen.

Das Endprodukt dieser Art von Kondensation ist gemäß der Nomenklatur im Beilstein, IV. Aufl., als 3-Methylal-Pentadien (2—4) oder auch als α-Vinyl-Crotonaldehyd zu bezeichnen.

Die Kondensation von ursprünglichem Crotonaldehyd mit Äthanal nach Zwischenbildung von Aldol aus ersterem infolge von Anlagerung von Wasser[1]) wäre identisch mit der bereits erörterten Bildung gemäß Gleichung (II).

Die Bildung des Hexadien(2,4)al(1) könnte auch gemäß der Gleichung

$$\left.\begin{array}{l} CH_3.CHO + CH_3.CH=CH.CHO \longrightarrow CH_3.CHOH.CH_2.CH=CH.CHO \\ \qquad\qquad \longrightarrow CH_3.CH=CH.CH=CH.CHO \end{array}\right\} \quad (III)$$

erfolgt sein, da einem der H-Atome an der γ-Stelle des Crotonaldyds eine, immerhin abgeschwächte, aldologene Beweglichkeit zukommt, scheinbar gegen die Liebensche Regel. Denn nur unter dieser Voraussetzung ist es zu verstehen, daß dieser Aldehyd bei Einwirkung von sehr verdünnten Alkalilaugen durch Selbstkondensation C_8-Verbindungen liefert, von denen ein Anteil sich als normalkettig erwiesen hat.[2])

Die Beteiligung des Methyl-H des Crotonaldehyds an dessen Selbskondensation erscheint nicht mehr befremdlich, wenn man sich daran erinnert, daß nach einer zu verallgemeinernden Feststellung von Henrich[3]) der Komplex .CH:CH. unter Umständen in ähnlicher Weise wie das Carbonyl, die Nitro- und Cyangruppe und andere „negative" Radikale die Bindung von H an C zu lockern vermag. Eine derartige Wirkung des Äthylen-

[1]) Über die Möglichkeit der Rückbildung von Aldol aus Crotonaldehyd siehe Wurtz, Bl. [2] 42, 286.

[2]) Smedley, Ch. Soc. London 99, 1627—1633; C. 82, 1516 (1917); vgl. Raper, Ch. Soc. London 91, 1831—1838; C. 79, I, 223 (1908).

[3]) M. 20, 539 ff. (1899), vgl. Herzig u. Zeisel, B. 54, 1406 (1921); Marckwald, A. 279, 9 (1895) u. B. 28, 1501 (1895).

Digitized by Google

restes macht sich in auffälligerer Art nur auxiliär bemerkbar, d. h. nur dann, wenn in den betreffenden Molekülen zwar Atomgruppierungen der oben genannten Art vorhanden, aber zufolge ihrer Bindungsweise mehr oder weniger behindert sind, ihren H mobilisierenden Einfluß voll zu entfalten.

Es handelt sich beim Crotonaldehyd gewissermaßen um die Fernleitung der Wirkung der .CHO-Gruppe bis zum Methyl durch den Äthylenrest.

Die Kondensation des Croton- mit Acetaldehyd unter Beteiligung der CH_3-Gruppe des letzteren muß gegenüber jener, bei welcher das Methyl des Crotonaldehyds beansprucht wird, als bevorzugt angesehen werden, weil dort die unmittelbare, hier die durch die Gruppierung .CH : CH vermittelte, somit auch abgeschwächte Wirkung des .CHO-Restes zur Geltung kommt. Als ein Beleg für die Richtigkeit dieser Ansicht kann angeführt werden, daß Smedley und Lubrzynska[1]) durch alkalische Kondensation von Brenztraubensäure mit Crotonaldehyd die Säure $CH_3.CH:CH\text{-}CH:CH.CO.COOH$ und aus dieser anscheinend unmittelbar durch Oxydation Sorbinsäure erhielten. Dies entspricht der Einbeziehung des unter dem unmittelbaren Einflusse des CO in der Brenztraubensäure stehenden Methyls in die Kondensation und nicht der Beteiligung des CH_3 des Crotonaldehyds an dem Vorgange. Letztere hätte zur Entstehung der Aldehydsäure $CH_3.C(\underline{COOH}):CH.CH:CH.CHO$ und nach angeschlossener Oxydation zur entsprechenden Dicarbonsäure führen müssen. Ob nicht vielleicht doch diese Aldehydsäure als Nebenprodukt auftrat, ist aus dem uns vorgelegenen Referate im C. nicht zu entnehmen.

Die Überführbarkeit der oben angeführten ungesättigten Ketonsäure in Sorbinsäure ist als eine Stütze für die Ansicht zu betrachten, daß Croton- und Acetaldehyd sich (über das entsprechende Aldol) zunächst zu Sorbinaldehyd vereinigen.

Aus unseren Darlegungen geht hervor, daß bei der Kondensation von C_2H_4O mit C_4H_6O drei sich gegenseitig nicht ausschließende Wege zum Hexadienal führen können: die Verkettung des Crotonaldehyds mit dem Äthanal unter Beanspruchung vom CH_3 des letzteren (I), die des Aldols mit dem Acetaldehyd in analoger Weise, endlich mit geringerer Wahrscheinlichkeit, aber doch nicht ganz auszuschließen, die Wanderung von H aus dem CH_3 des Crotonaldehyds an das CHO des Acetaldehyds (III). Hingegen gibt es nur eine Möglichkeit für die Entstehung des 3-Methylal-Pentadiens (2—4). Hierdurch er-

[1]) C. 84, I, 946 (1913) u. 85, I, 561 (1914) aus Z. f. Physiol. 26, 915; Orig. Biochemical Journ. 7, 364—374 (1913).

Digitized by Google

scheint die Bildung des Hexadienals gegenüber der des isomeren Aldehyds begünstigt, was im Mengenverhältnisse der beiden Kondensationsprodukte zum Ausdrucke kommen kann. Dieses wird jedoch unzweifelhaft auch durch eine Anzahl anderer Umstände kinetischer Art beeinflußt: die nach den verschiedenen Richtungen möglicherweise ungleichen Aldolisierungs- und Dehydratationsgeschwindigkeiten, deren durch die jeweils eingehaltene Temperatur und durch die fallweise verwendeten Kondensations- und Anhydrisierungskatalysatoren different herbeigeführten Beschleunigungen, endlich, falls von einem Gemenge von Acet- und fertigem Crotonaldehyd ausgegangen wird, auch von deren Mischungsverhältnis.

So mag es zu verstehen sein, daß Kekulé mit $ZnCl_2$ bei 100° sowie Sabatier und Gaudion mit UO_2 bei 360° bloß das Hexadienal, Zeisel und v. Bittó mit Natriumacetat bei 100° beide Isomere fassen konnten und daß der Erstgenannte sein bei etwa 172° siedendes Produkt in faßbarer Menge wohl aus einer Mischung von Crotonaldehyd mit doppelt soviel Acetaldehyd, nicht aber aus einem gleichteiligen Gemisch dieser Ausgangstoffe zu gewinnen vermochte.

Wir fanden bei einer einmaligen Destillation einer Probe unseres Ausgangsmaterials bei 17 mm dieses, abgesehen von einem kleinen Crotonaldehydvorlauf, etwa zu $^1/_3$ bei 54—58° und zu $^2/_3$ bei 66—78° i. V. übergehend. Aus 583 g des Gemenges der beiden C_6H_8O gewannen wir nach einmaliger Hydrierung und Abtrennung der noch reichlich vorhandenen ungesättigten Aldehyde in noch zu beschreibender Weise 84 g Diäthyläthanal und 189 g einer Mischung von Hexanol(-1) mit ungesättigten, primären, vom n-Hexan derivierenden Alkoholen, welch letztere nach angeschlossener durchgreifender Hydrierung gleichfalls in Hexanol(-1) übergeführt waren. Hierdurch erscheint die Richtigkeit unserer Überlegung bezüglich der begünstigten Bildung des Hexadienals experimentell gestützt.

II. Experimenteller Teil.

Unser *Ausgangsmaterial* bestand aus 623 g von mit Wasserdampf übergetriebenem Produkte, welches in der von Zeisel und v. Bittó angegebenen Weise aus 5 kg Acetaldehyd gewonnen und durch Destillation bei gewöhnlichem Drucke unter

Digitized by Google

Anwendung des Hempelschen *Perlenrohres* von der Hauptmenge des Crotonaldehyds befreit, als oberhalb 108° C siedender Destillationsrückstand erhalten worden war. Bei dieser wie bei allen anderen Operationen, welche Aldehyde oder aldehydhaltige Produkte betrafen, wurde die Luft nach Möglichkeit durch CO_2 ferngehalten.

Da uns zur Zeit der Durchführung unserer Untersuchung bloß Wasserstrahlpumpen zur Verfügung standen, der Wasserdruck an unserer Arbeitsstätte jedoch sehr häufigen und starken Schwankungen ausgesetzt war, außerdem aber auch wegen des mit ihr verknüpften zum Teil durch Verharzung bedingten erheblichen Materialverlustes und großen Aufwandes an Arbeit und Zeit haben wir auf eine regelrechte und weitgehende Trennung der beiden isomeren C_6H_8O durch Vakuumdestillation verzichtet. Wir durften dies um so eher tun, als die zu erwartenden Reduktionsprodukte bei gewöhnlichem Drucke zu fraktionieren waren. Es wurde bloß eine einmalige Destillation bei einem Drucke von 17 mm vorgenommen, teils um aus der beobachteten Siedetemperatur die Überzeugung zu gewinnen, daß auch unser Produkt die von Zeisel und v. Bittó angegebene Zusammensetzung besitze, teils um etwa vorhandene wesentlich höher siedende Anteile zu entfernen. Es zeigte sich, daß in genügender Übereinstimmung mit den Angaben der genannten Autoren weitaus der größte Teil des Öles in zwei Fraktionen von 54—58° und von 66—78° überging, und daß dann die Temperatur rasch bis 142° stieg. Die beiden Fraktionen standen im beiläufigen Mengenverhältnisse 1:2. Der oberhalb 142° verbliebene braune, dickliche Destillationsrückstand betrug 40 g.

Als *Hydrierungsmittel* wurde nach den günstigen Erfahrungen, die damit bei der Reduktion einiger Aldehyde der Akroleinreihe gemacht worden waren, Eisen und Essigsäure gewählt.[1]) In bezug auf die Konzentration der Säure mußte ein durch die Löslichkeit des Ferroacetats und der zu verarbeitenden Kondensationsprodukte gebotenes Kompromiß geschlossen werden.

[1]) Zur Zeit der Durchführung unserer Untersuchung war die Hydrierung mittelst freien Wasserstoffs in Gegenwart einer Kontaktsubstanz (Pt, Pd) bei gewöhnlicher Temperatur (vgl. auch S. 136, Fußnote) noch zu wenig bekannt.

Digitized by Google

So ergab sich die Verwendung einer 50-prozentigen Essigsäure. Von einer solchen wird aber Eisen bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam gelöst, selbst wenn es als feines Pulver (Ferrum limatum) verwendet wird. Nachdem wir uns von dessen Wirksamkeit überzeugt hatten, haben wir als Katalysator Nickelacetat, gelöst in 50 prozentiger Essigsäure, zugesetzt. Da sich beim ersten in Gegenwart des Nickelsalzes vorgenommenen Reduktionsversuche Eisenpulver als zu reaktiv erwiesen hatte, insofern als nach kurzer Zeit starke Erwärmung der Reaktionsmasse eingetreten war, wurde in der Folge feinster Blumendraht angewendet.

Die *Hydrierung* wurde mit je 50 g des Produktes im Erlenmeyerkolben durch 4 Tage bei gewöhnlicher Temperatur durchgeführt und sodann auf kochendem Wasserbade am Rückflußkühler bis zur vollständigen Lösung des Eisens weiter geführt. Dabei wurden die Kolben stets unter hydraulischem Verschlusse gehalten, um das Eindringen von Luft und damit die dem Prozesse abträgliche Bildung von Ferrisalz tunlichst zu verhindern. Vom Eisen wurde doppelt so viel verwendet, als zur Überführung des C_6H_8O in $C_6H_{14}O$ erforderlich war, von der 50-prozentigen Essigsäure zweimal so viel als die Umwandlung des Metalls in Ferroacetat benötigte. Im Verlaufe der Reduktion stellten sich in der ursprünglich homogenen Lösung ölige Ausscheidungen ein, ein für den raschen Verlauf und die Vollständigkeit der Hydrierung ungünstiger Umstand.

Aufarbeitung des Hydrierungsproduktes.

Die Inhalte mehrerer Kolben wurden vereinigt und anhaltend mit Wasserdampf destilliert. Aus den Destillaten wurden die aufschwimmenden Öle abgehoben und aus den wäßrigen Anteilen durch eine Reihe von Halbdestillationen, zuletzt durch Aussalzen mit Ammoniumsulfat gelöstes Öl möglichst vollständig abgeschieden. Die öligen Endprodukte wurden vereinigt und mit überschüssiger konzentrierter Lösung von Natriumbisulfit geschüttelt. Dabei trat merkliche Erwärmung ein, indem zugleich eine homogene Lösung entstand. Durch successiven Zusatz des doppelten Volums Wasser wurde viel Öl (*A*) ausgeschieden. Weiterer Zusatz von Wasser trübte nun die durch Stehen geklärte untere Flüssigkeit (*B*) nicht mehr.

Digitized by Google

A wurde in öfterer Wiederholung zunächst mit kleinen Mengen Wasser (Waschwasser *a*), sodann mit verdünnter Sodalösung (b_1), schließlich wieder mit Wasser (b_2) gewaschen. *A* bestand aus nichtaldehydischen, voraussichtlich alkoholartigen Reduktionsprodukten. Eine weitere Menge derselben wurde durch Ausschütteln von *B* und *a* mit frisch destilliertem Äther gewonnen. Die konz. Lösung der Aldehydbisulfitsalze wirkte als Lösungsmittel für Nichtaldehyde. In der ätherischen Lösung konnten Capronaldehyde enthalten sein, deren Bisulfitverbindungen in wässeriger Lösung teilweise dissoziiert sind. Daher wurde der Äther bei möglichst niedriger Temperatur abdestilliert und dann alles, was bis 130° überging — der höchst siedende (normale) Capronaldehyd siedet bei 128° — in mehrfach wiederholter Destillation übergetrieben ($E = 36$ g). Der Rückstand (*C*) war praktisch frei von Aldehyd und wurde mit *A* und einem kleinen, aus der Destillation der Wasserlösungen b_1 und b_2 erhaltenen Anteil vereinigt. Ungetrocknet 189 g.

Die ausgeätherte Lösung $B + a$ wurde ziemlich stark mit Wasser verdünnt und destilliert, um etwa noch vorhandenen gesättigten Aldehyd aus seiner Bisulfitverbindung abzuspalten und gemeinsam mit dem gelöst gewesenen Äther und schwefliger Säure ins Destillat überzutreiben.[1]) Indem dieses nach Zusatz eines Überschusses von aufgeschlämmtem Calciumcarbonat mit Wasserdampf destilliert wurde, wurde die vorhandene aldehydschwefelige Säure zersetzt. Aus der übergegangenen Flüssigkeit wurde teils durch Abheben der oberen öligen Schicht, teils durch systematische Halbdestillation in möglichst vollständiger Weise das darin enthalten gewesene Gemenge von Äther und voraussichtlichem gesättigtem Aldehyd abgeschieden. Hieraus wurde der Äther nach Möglichkeit durch eine Folge von Destillationen entfernt, welche abgebrochen wurden, sowie das Thermometer am unteren Ende des dabei verwendeten Hempelschon Dephlegmators der Reihe nach 70, 60, 50° anzeigte. Die oberhalb dieser Temperaturen verbliebenen Rück-

[1]) Es dürfte nicht allgemein bekannt sein, daß die angedeutete Zerlegung der Bisulfitverbindungen der Aldehyde der Reihe $C_nH_{2n}O$ durch kochendes Wasser eine sehr häufig zu beobachtende Erscheinung ist. Die Additionsprodukte der ungesättigten Aldehyde mit schwefliger Säure und mit sauren Sulfiten geben unter gleichen Umständen keinen Aldehyd ab.

Digitized by Google

stände wogen zusammen 48 g (*F*). *E* + *F*, zusammen 84 g, waren auf gesättigten Aldehyd zu verarbeiten. Aus den angegebenen Mengen der Alkohol- und der Aldehydfraktion ergibt sich, daß nach der Hydrierung von den ursprünglichen 623 — 40 = 583 g des Kondensationsproduktes etwa 310 g in der Natriumbisulfitlösung in Form der eben berührten stabilen Salze von Sulfonsäuren verblieben waren. Hierin sind allerdings die durch die Gewinnung der Produkte *A* + *C* + *D* und *E* + *F* bedingten Verluste mit inbegriffen.

Diäthylacetaldehyd.

Von der Fraktion *E* + *F* wurde ein feuchter Vorlauf bis 102° abdestilliert, das darin befindliche Öl von dem sichtbaren Wasser befreit, mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und sodann wieder zur Hauptmenge gebracht. Bei der nachfolgenden Destillation gingen, abgesehen von einem ätherhaltigen Vorlaufe, größere Anteile in den Intervallen 100—110°, 110—120° und 120—130° über, worauf das Thermometer rasch bis 170° stieg. Hier wurde die Destillation abgebrochen. Der über 170° verbliebene Rückstand war beträchtlich.

Bedenkt man, daß das ursprüngliche Kondensationsprodukt im wesentlichen nur aus den isomeren Verbindungen C_8H_8O bestand, daß *E* einen unterhalb 130° liegenden Siedepunkt gezeigt hatte und *F* seiner ganzen Entstehung nach ein Aldehyd und von *E* nicht sehr verschieden sein konnte, so liegt die Vermutung nahe, daß die oberhalb 170° siedende Substanz erst nachträglich aus einem weit flüchtigeren Bestandteile von *E* + *F* entstanden ist. Darin wurden wir durch die Wahrnehmung bestärkt, daß neue und sogar noch größere Mengen des hochsiedenden Öles auftraten, als wir behufs vollkommener Trocknung die wieder vereinigten 3 Fraktionen, welche zwischen 100 und 130° übergegangen waren, über geschmolzenem Natriumsulfat stehen ließen, destillierten, schließlich, weil das Produkt noch immer feucht schien, mit neutralem Chlorcalcium trockneten und nun einer regelrechten fraktionierten Destillation unterwarfen. Die Gesamtmenge des oberhalb 170° zurückgebliebenen Rückstandes betrug nun 50 g. Er zeigte keinerlei Aldehydreaktionen und wurde vorläufig nicht näher untersucht. Vermutlich lag ein polymerisierter Aldehyd vor.

Im übrigen begann der unter 170° siedende Anteil, nachdem er sorgfältig getrocknet worden war, erst bei 110° überzugehen und lieferte eine Hauptfraktion zwischen 116 und 118°, noch ansehnliche Anteile in den angrenzenden Temperaturintervallen 114—116° und 118—125°. Bei einer mit einem ge-

Digitized by Google

prüften Anschützthermometer vorgenommenen Siedepunktbestimmung ging die Hauptfraktion unter einem Drucke von 741 mm zwischen 115,4 und 117° über (Quecksilberfaden ganz im Dampfe). Béhal und Sommelet[1]), welche den Diäthylacetaldehyd aus Diäthyläthylenglykol dargestellt haben, geben für jenen den Siedepunkt 117—118° (korrigiert?) an. Sofort nach der letzten Destillation wurden für die Analyse einige Glaskügelchen mit der Substanz gefüllt und zugeschmolzen.

Die Elementaranalyse wurde wie alle nachfolgenden mit gekörntem Bleichromat in beiderseits offenem Rohre ausgeführt.

0,2100 g Subst.: 0,542 g CO_2 und 0,2237 g H_2O.
0,2247 g „ 0,5802 g „ „ 0,2394 g „
$C_6H_{12}O$ Ber. C 72,0 H 12,0
Gef. „ 70,39, 70,42 „ 11,84, 11,84.

Die Substanz scheint trotz aller Vorsicht teilweise oxydiert zur Analyse gekommen zu sein. Die erhaltenen Werte weisen auf ein Gemenge von 84 Proz. $C_6H_{12}O$ und 16 Proz. $C_6H_{12}O_2$ hin.

Die nachherige Oxydation dieses Produktes zu Diäthylessigsäure läßt keinen Zweifel darüber aufkommen, daß es aus Diäthylacetaldehyd bestanden hat. Die Aldehydreaktionen mit ammoniakalischer Silberlösung und mit fuchsinschwefliger Säure fielen positiv aus.

Diäthylessigsäure. Die zwischen 115,4 und 117° siedende Hauptmenge, sowie die beiden angrenzenden Fraktionen wurden in einer Stöpselflasche unter häufigem Umschütteln absatzweise mit einer aus 15 g Kaliumpyrochromat, 25 g konzentrierter Schwefelsäure und 45 g Wasser hergestellten Lösung versetzt, wobei die sich erwärmende Mischung mit Wasser gekühlt wurde. Die Chromsäurelösung wurde anfangs rasch, später langsamer verändert und es bedurfte mehrtägigen Schüttelns mit der Maschine, bis sie vollständig reduziert und der Geruch des ursprünglichen Produktes nicht mehr wahrzunehmen war. Beim Öffnen der Flasche wurde Überdruck konstatiert (CO_2). Die Reaktionsmasse wurde unter zeitweiligem Ersatz des verdampften Wassers so lange aus dem Ölbade destilliert, als noch saures Destillat überging und letzteres mit titrierter Natronlauge eben merklich gegen Phenolphthalein alkalisch gemacht. Hierdurch verringerte sich das auf der Flüssigkeit schwimmende Öl bis

[1]) C. r. 138, 89ff. (1904)

Digitized by Google

auf einen kleinen Rest. Zur vollständigen Abscheidung des indifferenten Öles wurde eine Reihe von Halbdestillationen ausgeführt, die in den Destillaten auftretenten Ölanteile abgehoben und der letzte Rest desselben aus der zuletzt übergegangenen wäßrigen Lösung, deren Menge bereits sehr klein geworden war, durch Chlorcalcium abgeschieden. Der erste alkalische Destillationsrückstand (*G*) wurde auf Säure verarbeitet, das indifferente Öl bestand vermutlich aus Diäthylketon und einem höher siedenden, nach Geraniol riechenden Kondensationsprodukt.

G wurde mit $^9/_{10}$ der dem darin vorhandenen Natrium äquivalenten Menge Schwefelsäure versetzt und unter wiederholtem Zusatze von Wasser mehrere Male aus dem Ölbade (Badtemperatur bis 120°) zur Trockene abdestilliert, bis das letzte Destillat neutral überging. Der letzte Destillationsrückstand enthielt die Salze niederer Fettsäuren — wahrscheinlich von Essigsäure und Propionsäure. Das gesamte saure Destillat wurde mit Natronlauge neutralisiert, bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft und mit 50-prozentiger Schwefelsäure versetzt, solange sich die dadurch bewirkte reichliche Ölausscheidung noch vermehrte. Das Öl (*K*) wurde von der sauren Sulfatlösung abgehoben und mit kleinen Mengen Wasser bis zum Verschwinden der Schwefelsäurereaktion gewaschen. K wog in feuchtem Zustande 6,5 g. Dieses Produkt wurde zur Entfernung des darin vorhandenen Wassers allmählich erhitzt, bis das in den Dampf tauchende Thermometer 190° zeigte. Bis dahin war 0,5 g Öl mit sichtharem Wasser übergegangen. Nach Reinigung des Kühlrohres wurde die Destillation unter den bei Siedepunktbestimmungen angezeigten Kautelen fortgesetzt. Nun gingen bei einem Drucke von 734,9 mm 5 g zwischen 190,2 und 192,2° über (Quecksilberfaden des Anschützthermometers ganz im Dampf), während 1 g Substanz im Rückstande blieb, der bloß wegen Überhitzungsgefahr nicht übergetrieben wurde. Bei gleichzeitiger Berücksichtigung des Siedepunktes, der Entstehungsweise und der nachfolgenden Beobachtungen erscheint dieses Produkt als identisch mit der Diäthylessigsäure. Behufs eindeutiger Identifikation wurde der Äthylester und das Amid hergestellt, von jenem Siedepunkt und Zusammensetzung, von diesem der Schmelzpunkt bestimmt.

Digitized by Google

Äthylester der Diäthylessigsäure. Die Esterifikation wurde mittels absoluten Alkohols und konzentrierter Schwefelsäure[1]) durchgeführt und zu derselben auch der oberhalb 192° verbliebene Destillationsrückstand verwendet. Der mit Wasser, Natriumbicarbonat und wieder mit Wasser gewaschene und mit Calciumchlorid getrocknete Ester ging zu drei Viertel bei 149 bis 152° über (Quecksilberfaden ganz im Dampf).[2])

0,2205 g Subst.: 0,5362 g CO_2 und 0,2207 g H_2O.
0,1767 g „ 0,4305 g „ „ 0,174 g „

$C_8H_{16}O_2$	Ber. C.	66,67		H 11,11	
	Gef. „	66,32	66,54	„ 11,12	10,94

Amid der Diäthylessigsäure. 4 g des Esters wurden mit 5 ccm konzentrierten wäßrigen Ammoniaks im zugeschmolzenen Rohre durch 5 Stunden im kochenden Wasserbade und weitere 24 Stunden auf 150° erhitzt. Nun war der ölige Ester vollständig verschwunden, und beim Entleeren des Rohres in eine Schale trat sofort Krystallisation ein. Durch Stehenlassen der Schale im Vakuum-Exsiccator neben Schwefelsäure wurde das Ammoniak und die Hauptmenge des Wassers beseitigt und hierauf die feuchte, noch nach Ester riechende Ausscheidung zwischen Papier trocken gepreßt. Das so erhaltene Produkt wurde mit Petroläther gewaschen, schließlich an der Luft und dann im Exsiccator getrocknet. Schmelzpunkt zwischen 104 und 105°. E. Fischer und Dilthey[3]) geben für das Amid der Diäthylessigsäure den Schmelzp. zu 170°, Freund u. Herrmann[4]) zu 105° an.

Der Siedepunkt der Säure und ihres Äthylesters wie auch der Schmelzpunkt des Amids weisen eindeutig auf die Diäthylessigsäure hin.

Nebenprodukte der Oxydation des Diäthylacetaldehyds. Es wurde bereits oben darauf hingewiesen, daß bei der Oxydation des Aldehyds der Diäthylessigsäure die Bildung von Kohlendioxyd bemerkt wurde. Das Auftreten des letzteren ist jedoch

---

[1]) Vgl. Lieben, Ann. d. Ch. u. Ph. 170, 93 (1873).

[2]) Saytzeff, A. 193, 352 (1878) fand $Kp_{751,4}$ des Äthylesters der Diäthylessigsäure bei 151° (corr.).

[3]) B. 35 853 (1902).

[4]) B. 23 190 (1890).

Digitized by Google

ohne die gleichzeitige Bildung von Diäthylketon sowie Essigsäure und Propionsäure nicht möglich. Tatsächlich haben wir, wie erwähnt, auch Anzeichen für die Entstehung derartiger Spaltprodukte wahrgenommen, wenngleich es uns ihrer geringen Menge wegen nicht möglich war, diese Verbindungen im reinen Zustande abzuscheiden und zur Analyse zu bringen.

Verarbeitung der Alkoholfraktion.

Das oben mit $A + C$ bezeichnete Öl wurde zuerst mit calcinierter pulveriger, dann mit geschmolzener Pottasche getrocknet und einer ersten Destillation unterworfen, teils um gelöstes Kaliumcarbonat zu entfernen, teils um etwa entstandene hochsiedende Hydrierungsprodukte (pinakonartige Verbindungen) von den flüchtigeren, welche genauer untersucht werden sollten, zu trennen. 134 g gingen bis 180° über (L), der Rest — 40 g — blieb als braungefärbter Rückstand von dicklicher Konsistenz zurück. In der Erwartung, daß sich flüchtige Ester der in L vorhandenen Alkohole leichter durch fraktionierte Destillation voneinander würden trennen lassen als die Alkohole selbst, wurde dieses Produkt acetyliert. Zu diesem Behufe wurde es mit der $1^1/_4$fachen Menge (für 134 g Hexylalkohol) von Essigsäureanhydrid 3 Stunden lang am Rückflußkühler erhitzt und sodann roh fraktioniert. Die bis 160° übergehenden Anteile wurden mit Wasser versetzt und unter häufigem Schütteln zur Zersetzung des überschüssigen Anhydrids genügend lange damit stehen gelassen; das Öl wurde bis zum Verschwinden der sauern Reaktion mit Wasser gewaschen und mit jenem Ölanteile vereinigt, welcher sich beim Neutralisieren der mit den Waschwässern vereinigten, gut gekühlten Essigsäureschicht mit festem wasserfreien Natriumcarbonat ausgeschieden hatte. Vor der weiteren Verarbeitung wurde dieses Produkt mit geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet. An die so gereinigten bis 160° übergegangenen Anteile schloß sich eine besonders große Fraktion von 160—170° und eine weitere kleinere von 170—180° nebst einem kleinen Rückstande im Gewichte von 12 g an, welcher beiseite gestellt wurde. Nach durchgeführter systematischer Fraktionierung ging die Hauptmenge des Acetats zwischen 165

Digitized by Google

und 170° (unkorr.) über. Normales Hexylacetat siedet bei 169,2°[1]). Außerdem wurde eine etwas ansehnlichere Fraktion zwischen 124 und 128° erhalten. Normales Butylacetat siedet bei 125,1°[2]), Crotylacetat bei 128—129°.[3]) Die übrigen Fraktionen waren sehr klein. Das Auftreten merklicher Mengen von n-Butylacetat und wohl auch Crotylacetat ist die Folge der nur unvollkommenen Trennung des von uns verarbeiteten Gemenges der Kondensationsprodukte vom Crotonaldehyd.

Gemenge von n-Hexylacetat mit ungesättigten Analogen.

Die Siedetemperatur der Hauptfraktion der Acetate machte das Vorhandensein von n-Hexylacetat und die Beobachtungen von Lieben und Zeisel über den Verlauf der Reduktion ungesättigter Aldehyde durch Eisen- und Essigsäure auch das der Essigester eines oder zweier Hexenole, vielleicht auch eines Hexadienols wahrscheinlich. Daß ungesättigter Ester wirklich zugegen war, geht aus den von uns ausgeführten Elementaranalysen des Acetatgemenges und einem damit angestellten Bromadditionsversuche hervor.

0,2208 g Subst: 0,5393 g CO_2 und 0,2060 g H_2O. — 0,1743 g Subst.: 0,4272 g CO_2 und 0,1649 g H_2O.

	Gefunden		Berechnet für		
	I	II	$C_8H_{16}O_2$,	$C_8H_{14}O_2$,	$C_8H_{12}O_2$
C	66,61	66,85	66,61	67,55	68,51
H	10,37	10,51	11,21	9,95	8,65

0,4932 g des Estergemenges addierten 0,337 g Br.

Nimmt man an, daß neben $C_8H_{16}O_2$ bloß $C_8H_{14}O_2$ zugegen war, so würde sich von letzterem aus der Bromaddition rund 60 Proz. des Estergemenges ergeben.

Normaler Hexylalkohol. Die zwischen 165 und 170° siedende Hauptfraktion des Acetatgemenges wurde durch dreistündiges Kochen mit 50prozentiger Kalilauge im Silberkolben am Rückflußkühler verseift. Das entstandene Alkoholgemenge wurde

[1]) Gartenmeister, A. 233 261 (1886),.
[2]) Lieben und Rossi, A. 158 170 (1871).
[3]) Charon, A. ch. [7] 17, 197; C. 1899, II, 90.

Digitized by Google

durch Destillation mit Wasser vollständig übergetrieben und aus dem wäßrigen Destillatanteil durch eine Reihe von Halbdestillationen möglichst vollkommen abgeschieden. Nach dem Trocknen mit geschmolzener Pottasche zeigte dieses Produkt einen Siedepunkt zwischen 154 und 157° (unkorr), demnach sehr nahe dem des n-Hexylalkohols. Es wog 39,5 g. Eine weitere Menge, jedoch weniger reinen Produktes gewannen wir durch analoge Verarbeitung der dem Hauptanteile der Acetate angrenzenden Acetatfraktionen und zwar 4 g aus den Fraktionen 140—160° und 8 g aus den Fraktionen 170 bis 180°.

Zur Erleichterung der weiteren Untersuchung schien es uns wünschenswert, die im Verseifungsprodukte unzweifelhaft vorhandene beträchtliche Menge ungesättigten Alkohols — es konnten auch mehrere sein — wegzuschaffen. Da hierzu wegen der sehr nahe liegenden Siedepunkte die fraktionierte Destillation nicht geeignet war, sollte nun das Produkt durch erschöpfende Hydrierung homogen gemacht werden. Hierzu haben wir das katalytische Verfahren von Sabatier und Senderens mit Nickel als Kontaktsubstanz verwendet.[1])

Wir wichen von der Arbeitsweise der genannten Autoren insofern ab, als wir statt des Magnesiabades ein röhrenförmiges Luftbad verwendeten, welches an geeigneten symmetrisch gelegenen Stellen zwei Thermometer aufnahm und mittelst der klein gestellten leuchtenden Flammen eines Ofens für organische Elementaranalyse geheizt wurde. An die für die Aufnahme des zu erwartenden Hexylalkohols bestimmte Vorlage schlossen wir zur Sicherheit eine zweite, welche mit CO_2-Ätherbrei gekühlt wurde, um ein etwa auftretendes sehr flüchtiges Produkt zu verflüssigen. In der Tat kondensierten sich bei der Hydrierungder aus der Hauptfraktion der Acetate gewonnenen Alkoholgemenge (*M*, 39,5 g) — allerdings bei der etwas zu hoch gegriffenen Temperatur 205—230° — in der ersten Vorlage 27 g, in der zweiten 7 g. Die Hydrierung hatte, wie sich später zeigte — offenbar infolge der etwas zu hohen Temperatur — teilweise zur Bildung von Kohlenwasserstoffen geführt. Daher wurden die aus den angrenzenden Acetatfraktionen

[1]) Daß wir uns derselben Methode nicht schon zur Hydrierung des Gemenges der beiden isomeren C_6H_8O bedient haben, hatte seinen Grund in der Befürchtung, daß der Katalysator infolge Umhüllung mit Harz, welches ja so leicht aus jenem Material entsteht, unwirksam werden könnte. Sabatier und Gaudion (a. a. O.) vermochten jedoch mehrere Jahre später das Hexadienal mittelst Ni und H_2 zu prim. n. Hexylalkohol zu hydrieren.

Digitized by Google

140—160° (4 g) und 170—180° (8 g) stammenden Verseifungsprodukte (N u. O) bei niedrigerer Temperatur, 175—185°, beziehungsweise 185—195° hydriert. Bei diesen späteren Operationen sammelten sich in der zweiten Vorlage nur wenige Tropfen an. Das Hauptprodukt dieser Nachhydrierung zeigt denselben Siedepunkt wie das aus *M* erhaltene und wurde damit vereinigt.

Das aus *M* + *N* + *O* erhaltene Hydrierungsprodukt ließ, mit Pottasche getrocknet, bei der Fraktionierung einen ansehnlichen Anteil zwischen 38 und 60° und nach einer sehr kleinen Zwischenfraktion den Rest zwischen 140 und 157° übergehen. Die flüchtigere Fraktion ging nach Trocknen mit geschmolzenem $CaCl_2$ bei abermaliger Destillation fast vollständig (7 g) zwischen 38 und 40° über. Die Gesamtmenge wurde bei guter Kühlung allmählich mit Brom versetzt. Hiervon wurden ohne Entwicklung von HBr 4,7 g addiert. Der Kp. und die Bromaddition im Verein mit der Entstehungsweise deuten auf ein Gemenge von n-Pentan und einem Penten, vermutlich Penten-(1) hin. Für ersteres findet sich der Kp. 36—36,5°, für letzteres 39—40° angegeben. Aus der Menge des addierten Broms berechnen sich für 100 Teile des Gemenges 29,3 Teile Penten.

Der höher siedende Anteil der Hydrierungsprodukte ging nach Trocknen mit BaO bis auf einen kleinen Vorlauf und einen geringen Rückstand zwischen 149 und 157°, hauptsächlich zwischen 153 und 157° über und sollte seinem Kp. nach im wesentlichen Hexanol-(1) sein, für welches Kpp. zwischen 156,4 und 157,2° angegeben sind.

Eine kleine Probe der Fraktion 153—157° wurde quantitativ auf ihr Verhalten gegen Brom geprüft. Sie addierte davon noch eine kleine Menge 0,2807 g der Substanz verbrauchten von einer n/10-Lösung von Br in CCl_4 bis zur Gelbfärbung 1,1 ccm, entsprechend 0,0176 g Br. Hieraus ergibt sich ein Gehalt des Präparates an ungesättigter Substanz, gerechnet als $C_6H_{12}O$ im Betrage von 3,92 Proz.

Sämtliche ihrem Kp. 150—157° nach hauptsächlich aus n-Hexanol bestehenden Fraktionen, zusammen 20 g, wurden ohne Rücksicht auf die relativ kleine Menge ungesättigter Begleitstoffe der Oxydation mit $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 unterworfen.

Normale Capronsäure. 20 g des nicht völlig reinen Hexylalkohols wurden mit 200 ccm Wasser am Rückflußkühler gekocht, allmählich das Oxydationsgemisch, bestehend aus 38,4 g $K_2Cr_2O_7$, 96 g H_2SO_4 und 200 ccm Wasser durch einen Tropftrichter zufließen gelassen und das Erhitzen bis zur reinen Grünfärbung fortgesetzt. Hierauf wurde unter wiederholtem Ersatze des abdestillierten Wassers, zuletzt immer aus dem

Digitized by Google

Ölbade bei 120°, destilliert, solange noch saures Kondensat auftrat, das gesamte Destillat bis zur eben alkalischen Reaktion gegen Phenolphthalein mit Natronlauge versetzt und hierauf bis auf wenige Kubikzentimeter konzentriert. Aus der Natriumsalzlösung wurde die organische Säure durch 50-prozentige H_2SO_4 in Freiheit gesetzt, welche so lange hinzugefügt wurde als sich die Menge des sich ausscheidenden Öles noch merklich vermehrte. Das Öl wurde von der entstandenen Natriumsulfatlösung abgehoben und wiederholt mit kleinen Mengen Wasser gewaschen, das Waschwasser mit der Sulfatlösung vereinigt. Der in die wäßrigen Schichten übergegangene Säureteil wurde mit Dichloräthylen (Kp. 53°) ausgeschüttelt, dieses aus dem Wasserbade abgetrieben, das Residuum mit der Hauptmenge der öligen Säure vereinigt. Die so gewonnene Substanz destilliert, abgesehen von einem kleinen Vorlaufe und Destillationsrückstande fast gänzlich bei 202—203° (unkorr.) über. Der Siedepunkt der n-Capronsäure wird mit 204,5—205° angegeben. Auch der Geruch stimmte mit dem der Normalcapronsäure überein. Das Silbersalz der Säure enthielt vakuumtrocken 48,56 Proz. Ag. Für $C_6H_{11}O_2Ag$ berechnet sich 48,35 Proz.

Zur Konstitution des Corydalins;

von *Ernst Späth* und *Erich Mosettig.*

[Aus dem I. Chem. Laboratorium der Universität Wien.]

(Eingelaufen am 12. Mai 1923.)

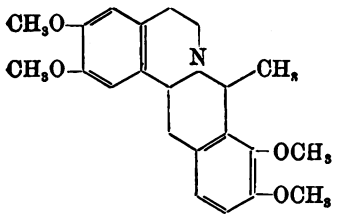
Auf Grund der von Dobbie und Lauder[1]) und dann auch von Gadamer[2]) und seinen Mitarbeitern erhaltenen Abbauprodukte des Corydalins, nämlich Hemipinsäure, m-Hemipinsäure und Corydaldin, sind für dieses Alkaloid noch folgende vier Formeln möglich gewesen:

---

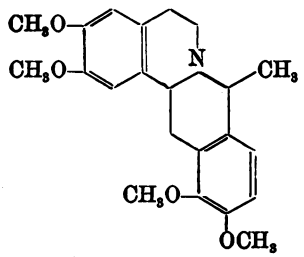
[1]) J. J. Dobbie und A. Lauder, J. Ch. S. 17, 252 (1902).
[2]) Gadamer und O. Haars, Ar. 243, 154 (1905).

Digitized by Google

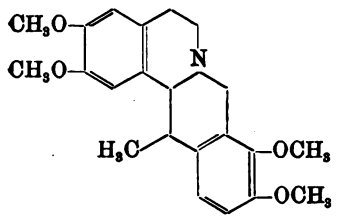
I



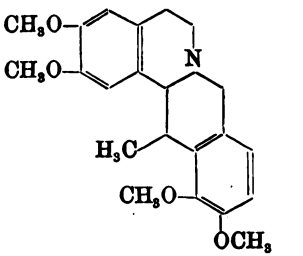
II



III



IV



Während die Formel I zuerst von Dobbie und Lauder als wahrscheinliche Konstitution des Corydalins angesehen wurde, haben bald darauf J. Gadamer und O. Haars[1]) II in Betracht gezogen. Wegen der Verwandtschaft des Corydalins mit dem Tetrahydroberberin kam 1910 Gadamer[2]) auf die von Dobbie und Lauder vorgeschlagene Formel I zurück. Wiewohl es J. Gadamer 1915[3]) schien, daß auch die Formel III wegen des Verhaltens des Corydalins gegen Mercuriacetat gut möglich sein könne, hat dieser Forscher auch später die Formel I als den verläßlichsten Ausdruck der Konstitution dieser Pflanzenbase aufgefaßt. Vor kurzem haben nun Ernst Späth und N. Lang[4]) durch Umwandlung von Tetrahydroberberin in Tetrahydropalmatin die von K. Feist und Sandstede aufgestellte Konstitution des Palmatins zu Recht erkannt und von diesem sicheren Ergebnis ausgehend Schlüsse auf den Aufbau des Corydalins gezogen. War nämlich die Konstitution der von M. Freund[5]) gründlich studierten α-Alkyldihydroberberine, die er durch Ein-

[1]) a a. O. — [2]) J. Gadamer, Ar. **248**, 205 (1910).
[3]) J. Gadamer, Ar. **253**, 280 (1915).
[4]) E. Späth und N. Lang, B. **54**, 3074 (1921).
[5]) M. Freund, B. **37**, 4673 (1904).

Digitized by Google

wirkung von Alkylmagnesiumhaloiden auf Berberinchlorid erhalten hatte, richtig, so konnte man erwarten, daß aus Palmatinjodid in gleicher Weise α-Methyldihydropalmatin und durch Reduktion α-Methyltetrahydropalmatin entstehen würde. Die dann durchgeführte Umsetzung verlief glatt und gab eine Base, der man unter Zugrundelegung der Ergebnisse Freunds beim Berberin die Formel I zusprechen mußte. Da aber diese Verbindung mit keinem der beiden inaktiven Corydaline identisch war, mußte die von J. Gadamer als wahrscheinlich angesehene Formel fallen gelassen werden. In neuester Zeit gibt J. Gadamer[1]), beeinflußt durch unsere Resultate, wieder der Formel III den Vorzug. So bemerkenswert die bisherigen Untersuchungen über die Konstitution des Corydalins sind, muß betont werden, daß ein strenger Beweis für den Aufbau dieses Alkaloids noch immer nicht erbracht ist.

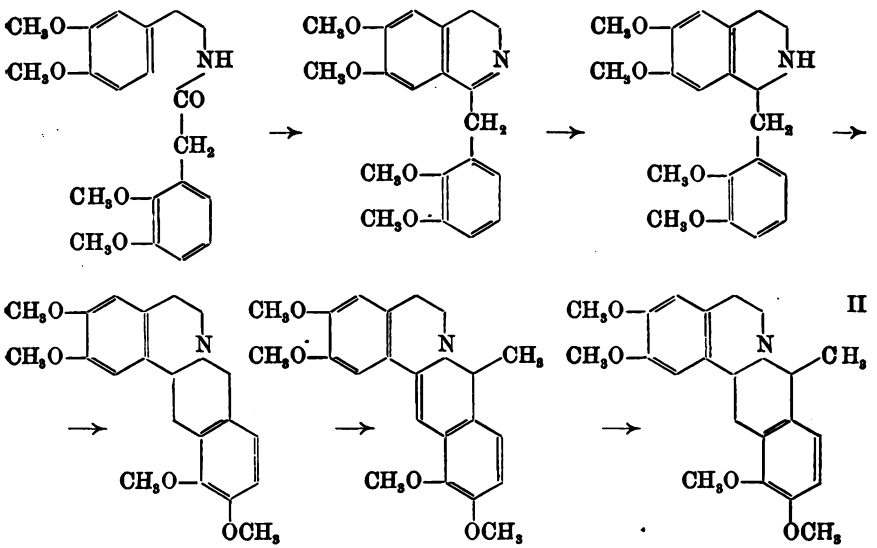
In Fortsetzung unserer früheren synthetischen Versuche über Corydalin haben wir eine Verbindung der Formel II synthetisch dargestellt und mit den beiden racemischen Corydalinen verglichen.

Hiezu gewannen wir zunächst aus Veratrumaldehyd Homoveratrylamin und aus o-Vanillin Homo-o-Veratrumsäure. Zur Darstellung der letzteren Verbindung wurde der durch Methylieren von o-Vanillin erhältliche o-Veratrumaldehyd mit Hippursäure zu einem Azlacton kondensiert, dieses durch Kochen mit Kalilauge in Benzoesäure, Ammoniak und Homo-o-Veratroylameisensäure gespalten, die dann mittels Wasserstoffsuperoxyd glatt in die Homo-o-Veratrumsäure überging. Nun wurden Homoveratrylamin und Homo-o-Veratrumsäure zu einem Säureamid vereinigt und entsprechend der Reaktion von Bischler und Napieralski, die bekanntlich Pictet in schönen Untersuchungen zur Synthese einiger Opiumalkaloide modifiziert hat, mit Phosphorpentoxyd zum Dihydro-isochinolinring geschlossen. Die durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure erhaltene Base wurde mit Methylal zu einer Verbindung vom Typus des Tetrahydroberberins kondensiert, die dann durch Jod dehydriert wurde. Durch Einwirkung von Methylmagnesiumjodid entstand die entsprechende α-Methyldihydrobase, die durch Reduktion

[1]) J. Gadamer und v. Bruchhausen, Ar. 259, 245 (1921).

Digitized by Google

mit Zink und verdünnter Schwefelsäure die Verbindung II lieferte. Kurz angedeutet waren folgende Umsetzungen vorgenommen worden:



Die synthetisch dargestellte Base II war in ihren Eigenschaften von den beiden inaktiven Corydalinen verschieden. Unter der Voraussetzung, daß die von Dobbie und Lauder und dann von O. Haars erhaltenen Abbauprodukte des Corydalins wirklich die angenommene Konstitution besitzen, sind daher für dieses Alkaloid nur mehr die Formeln III und IV möglich.

Wir haben nun vorerst weitere synthetische Versuche verschoben und einige Abbaureaktionen am Corydalin vorgenommen. Denn es bestand immerhin die Möglichkeit, daß im Corydalin ein ähnlicher Körper vorliege wie im Bulbocapnin, in welchem nach den ausgezeichneten Arbeiten Gadamers ein Phenanthrenkern vorkommt, dessen angegliederter Stickstoff eine Methylgruppe trägt und monocyklisch gebunden ist. Diese Annahme schien wohl nicht gerechtfertigt, weil seinerzeit J. Herzig und H. Meyer bei der Prüfung ihrer Methode am Corydalin und Bulbocapnin bei der ersteren Verbindung keine Methylimidgruppe, dagegen bei der letzteren ein Methyl am Stickstoff festgestellt hatten. Eine

Digitized by Google

Wiederholung der Methylimidbestimmung am Corydalin gab bei Temperaturen, wie sie Herzig und Meyer im allgemeinen vorschreiben, in Übereinstimmung mit diesen Autoren keine wesentliche Abscheidung von Jodmethyl, während bei einer höheren Temperatur (320°) schon bei der ersten Erhitzung ein Wert erhalten wurde, der etwa auf ein halbes Methylimid stimmte. Zur Klärung der Frage, ob der Stickstoff im Corydalin mono- oder bicyklisch gebunden ist, haben wir den Abbau nach Hofmann bei diesem Alkaloid untersucht. Wir verfuhren in der Weise, daß wir an die Base Jodmethyl anlagerten, das erhaltene schwer lösliche mit Lauge nicht gut zersetzbare Jodmethylat mit Silberchlorid in das leichter lösliche Chlormethylat überführten und dann mit Lauge am Wasserbade erhitzten oder direkt verkochten. Während man beim Corydalin erwarten konnte, daß genau so wie beim Tetrahydro-berberin erst nach drei Stufen Trimethylamin und ein stickstoff-freier Körper auftritt, erhielten wir bereits nach zwei Umsetzungen Trimethylamin und einen Kohlenwasserstoff. Die Ausbeute an diesen Verbindungen war wohl schlecht, doch war es immerhin denkbar, daß beim Abbau infolge Abspaltung von Halogenalkyl oder Methylalkohol die ursprüngliche tertiäre Base zum Teil zurückgebildet wird. Der Verlauf des Hofmannschen Abbaues sprach also mit einiger Wahrscheinlichkeit dafür, daß der Stickstoff ähnlich wie im Bulbocapnin nur mit zwei Valenzen an der Ringbildung beteiligt ist.

Vor dieser endgültigen Schlußfassung haben wir noch den milder verlaufenden Abbau nach Emde mit Natriumamalgam am Corydalinchlormethylat vorgenommen. Bei dieser Reaktion treten sehr glatte Umsetzungen ein, man erhält aber nicht nach zwei, sondern erst nach drei Stufen Trimethylamin und eine stickstoff-freie Verbindung. Der Abbau nach Emde, der zu eindeutigen Ergebnissen führt, bestätigt also vollauf die Resultate von Herzig und Meyer und ist ein weiterer Beweis für die Bedeutung ihrer Methode in der Alkaloidchemie. Der Abbau nach Emde zeigt ferner, daß die früher angenommene berberinartige Konstitution des Corydalins zu Recht besteht. Das zu frühe Auftreten von Trimethylamin und einem stickstoff-freien Körper beim Abbau nach Hofmann läßt sich durchaus nicht durch eine im verwendeten Corydalin vorhandene

Digitized by Google

Verunreinigung erklären, weil dann beim Emdeschen Abbau gleichfalls nach der zweiten Stufe Trimethylamin und ein Kohlenwasserstoff erhalten werden müßte, was nicht der Fall war. E. Wedekind[1]) und andere Autoren haben nun gefunden, daß viele schwache Basen schon beim mäßigen Erhitzen ihrer Halogenalkylate wieder in die tertiären Basen und Halogenalkyl übergehen. Ein derartiges Ablösen von Halogenalkyl könnte auch beim Erhitzen von Corydalinhalogenalkylat eintreten, entweder in der Weise, daß hierbei Corydalin zurückgebildet wird oder indem sich der saure Rest vom Stickstoff mit einer Methylgruppe vom Sauerstoff unter Phenolbetainbildung abspaltet. Wenn aber gleichzeitig der Hofmannsche Abbau vor sich geht, was zweifellos eintritt, so wäre es denkbar, daß das hiebei gebildete monocyclische und stärker basische Amin entweder vorhandenes Halogenalkyl addiert oder vielleicht sogar mit nicht umgesetztem Corydalinhalogenalkylat unter Entziehung von Halogenalkyl reagiert. Das nun gebildete quaternäre Salz der bereits einmal aufgespaltenen Base unterliegt dann schon bei der ersten Verkochung mit Lauge einer neuerlichen Ringöffnung, so daß also zwei Abbaustufen auf einmal durchgeführt werden. Unter Berücksichtigung dieser Überlegungen wäre es nicht verwunderlich, daß Trimethylamin und ein stickstoff-freier Körper beim Hofmannschen Abbau des Corydalins früher auftreten, als man gemäß der Funktion des Stickstoffatoms in dieser Verbindung erwarten sollte. Sicher erwiesen sind diese Anschauungen wohl nicht, doch werden sich die Versuchsergebnisse kaum anders deuten lassen. Der klassische Hofmannsche Abbau kann, wie man aus diesem Beispiel ersieht, manchmal zu Irrtümern führen. Es wird sich empfehlen, bei der Bearbeitung von Alkaloiden neben dem Hofmannschen Abbau auch den nach Emde vorzunehmen, um über die Bindungsverhältnisse der im Molekül vorhandenen Stickstoffatome Verläßliches aussagen zu können. Die neueren wichtigen Arbeiten v. Brauns über diese beiden Reaktionen werden hiebei Anhaltspunkte geben für den quantitativen Verlauf derselben bei den einzelnen Ringsystemen.

---

[1]) E. Wedekind, B. **35**, 766 (1902).

Digitized by Google

Experimentelles.

Synthetische Versuche.

Zunächst wurde o-Vanillinmethyläther[1]) dargestellt. 10 g o-Vanillin, das uns in größerer Menge durch die Freundlichkeit des Herrn Chefchemikers Dr. Franz Elger von den chemischen Werken Grenzach zur Verfügung gestellt wurde, und 10 ccm einer 33-prozentigen wäßrigen Ätznatronlösung wurden bis zur Lösung des o-Vanillins erwärmt, dann portionenweise 10 ccm Dimethylsulfat hinzugefügt und fest geschüttelt. Nachdem die erste Umsetzung vorüber war, wurden noch 5 ccm der verwendeten Ätznatronlösung eingetragen und drei Stunden auf der Maschine geschüttelt. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasserdampf behandelt, wobei der o-Vanillinmethyläther ziemlich leicht überging und nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrte. Der gesammelte Aldehyd wird zur Entfernung von unverändertem o-Vanillin mit Natronlauge und dann mit Wasser gewaschen. Durch Ausschütteln des wäßrigen Destillates mit Äther wird noch etwas o-Vanillinmethyläther erhalten. Die Ausbeute war im Durchschnitt von mehreren Versuchen etwa 8 g. Nach dem Umlösen aus wäßrigem Äthylalkohol lag der Schmelzpunkt bei 51—52°. Die Methoxylbestimmung stimmt auf die erwartete Verbindung.

0,1333 g Subst.: nach Zeisel 0,3753 g AgJ.
$C_9H_{10}O_3$ Ber. CH_3O 37,35 Gef. 37,20.

Hierauf wurde o-Vanillinmethyläther mit Hippursäure kondensiert.

50 g des gut getrockneten Aldehyds wurden mit 60 g Hippursäure, 25 g geschmolzenem Natriumacetat und 142 ccm Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde nach kurzer Zeit gelb und breiig. Nach $2^1/_2$ Stunden wurde in das doppelte Volumen Wasser eingetragen, nach 2stündigem Stehen abgesaugt und dann mit Wasser und schließlich mit Alkohol gewaschen. Die Ausbeute an dem Rohprodukt, das bei 163—165° schmolz, war 55 g. Nach dem Umlösen aus Äthylalkohol, in dem das erhaltene

[1]) Siehe E. Rupp und K. Linck, Ar. 253, 35 (1915).

Digitized by Google

Azlacton schwer löslich ist, stieg der Schmelzpunkt auf 167 bis 168°. Die Verbindung bildet schöne, gelbe, seidenglänzende Nadeln.

0,1563 g Subst.: 0,3979 g CO_2, 0,0631 g H_2O.

$C_{18}H_{15}O_4N$	Ber. C 69,87	H 4,89
	Gef. „ 69,43	„ 4,52.

Nun wurde das Azlacton durch Kochen mit Ätzkali in Benzoesäure, Ammoniak und o-Homo-veratroylameisensäure gespalten und letztere Verbindung durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd in die Homo-o-veratrumsäure umgewandelt.

46 g des rohen Azlactons wurden mit 72 g Ätzkali in 340 ccm Wasser $1^1/_2$ Stunden am Rückflußkühler gekocht. Bald trat Lösung ein und es entwickelte sich Ammoniak. Das erkaltete Reaktionsprodukt wurde nun in kleinen Portionen mit 33,1 ccm 30-prozentigem Wasserstoffsuperoxyd versetzt, wobei wegen der lebhaften Wärmeentwicklung gut gekühlt werden muß. Nach $1^1/_2$stündigem Stehen wird nun die Lösung filtriert, mit festem Natriumbisulfit versetzt und dann mit Salzsäure Schwefeldioxyd und die Homosäure in Freiheit gesetzt. Hierauf wird erschöpfend mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleiben 45 g eines Gemisches von Benzoesäure und der Homosäure. Zur Abtrennung der Benzoesäure wird das Gemisch in flachen Gläsern auf dem lebhaft siedenden Wasserbad etwa 13 Stunden erhitzt, wobei die Benzoesäure allmählich absublimiert. Übrigens kann man auch aus dem Schmelzpunkt des Gemisches einen ungefähren Schluß auf die Reinheit ziehen. Anfangs schmilzt das Gemisch der beiden Säuren bei etwa 55—60°, am Ende des Erhitzens liegt der Schmelzpunkt bei 70—78°. Die zurückbleibende rohe Homo-o-veratrumsäure, die 26,3 g wiegt, kann man aus Wasser oder Benzin umlösen, wobei man 20 g reine Säure vom Schmelzpunkt 82—83° erhält.

0,1331 g Subst.: 0,2984 g CO_2, 0,0705 g H_2O. — 0,0786 g Subst. nach Zeisel 0,1870 g AgJ.

$C_{10}H_{12}O_4$	Ber. C 61,19	H 6,17	OCH_3 31,64
	Gef. „ 61,14	„ 5,93	„ 31,43.

Nun wurde die Homo-o-veratrumsäure sowohl in Form ihres Chlorids als auch durch direktes Erhitzen mit Homoveratrylamin zum Säureamid kondensiert.

Digitized by Google

7,6 g der trockenen Homo-o-Veratrumsäure wurden in einem Kölbchen mit 8 g Phosphorpentachlorid gelinde erwärmt. Nach Ablauf der Reaktion wurde das Phosphoroxychlorid im Vakuum abdestilliert und der Rückstand mit einer absolut ätherischen Lösung von 3,5 g Homoveratrylamin versetzt. Hierauf wurden 90 ccm einer 5prozentigen wäßerigen Ätzkalilösung hinzugegeben und $1^1/_2$ Stunden auf der Maschine geschüttelt. Bald schied sich ein gelber flockiger Niederschlag aus, der nach dem Umlösen aus Äthylalkohol schöne gelbstichige Krystalle vom Schmelzpunkte 130—130,5° bildete. Die Ausbeute war 4,2 g. Das Filtrat vom erhaltenen Niederschlag wird zur Entfernung basischer Bestandteile mit Äther ausgezogen und aus der mit Salzsäure versetzten Lösung mittels Äther die nicht in Reaktion getretene Homo-o-veratrumsäure wieder erhalten.

Leichter entsteht das Säureamid, wenn man molekulare Mengen von Homo-o-veratrumsäure und Homoveratrylamin in einem Kölbchen mit aufgesetztem Steigrohr 5 Stunden auf 175—180° erhitzt. Das nach dem Erkalten bald krystallinisch erstarrende Produkt gibt nach einmaligem Umlösen in 80prozentiger Ausbeute das reine Amid vom Schmelzpunkt 130 bis 130,5°.

0,0894 g Subst.: nach Zeisel 0,2848 g AgJ.
$C_{20}H_{25}O_5N$ Ber. OCH_3 34,54 Gef. 34,70.

Der Ringschluß des Homo-o-veratroyl-homoveratrylamins zum entsprechenden Dihydroisochinolin verläuft recht glatt.

4,2 g des gut getrockneten Amids wurden mit 100 ccm wasserfreiem Toluol zum Sieden erhitzt und im Laufe einer halben Stunde 16 g Phosphorpentoxyd unter gelindem Kochen eingetragen. Hierauf wurde noch eine halbe Stunde weiter erwärmt. Nun wurde das Toluol von der an den Gefäßwänden haftenden Masse abgegossen und die wäßrige Lösung des Rückstandes zur Entfernung indifferenter Stoffe mit Äther ausgeschüttelt. Die erhaltene Lösung wurde nun alkalisiert und durch Ausziehen mit Äther 3,55 g der gesuchten Base erhalten. Dieselbe war amorph und wurde in Form des gut krystallisierenden Pikrates vom Schmelzpunkt 172—174° charakterisiert.

0,0569 g Subst.: nach Zeisel 0,0936 g AgJ.
$C_{26}H_{26}O_{11}N_4$ Ber. OCH_3 21,76 Gef. 21,73.

Digitized by Google

Das durch Kondensation mittels Phosphorpentoxyd erhaltene 6,7-Dimethoxy,1-(o-veratryl), 3,4-dihydroisochinolin wurde nun mit Zinn und Salzsäure zur Tetrahydroverbindung reduziert.

3,33 g der rohen Dihydrobase wurden mit 38 ccm konzentrierter Salzsäure, 19 ccm Wasser, 10 ccm Äthylalkohol und 15 g Zinn 8 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Die abgetrennte, mit Wasser verdünnte Lösung wurde mittels Schwefelwasserstoff entzinnt, mit Ätzkali stark alkalisch gemacht und hierauf erschöpfend mit Äther ausgezogen. Nach dem Abdestillieren der ätherischen Lösung blieb das Reduktionsprodukt als farblose amorphe Masse zurück.

Da sich die reduzierte von der nicht reduzierten Base durch die Anwesenheit einer Iminogruppe unterschied, konnte man erwarten, daß die erstere Verbindung eine N-Acylverbindung liefern würde. Tatsächlich erhielt man aus dem rohen Amin mittels m-Nitrobenzoylchlorid und Natronlauge glatt den am Stickstoff acylierten Abkömmling in Form von gelbstichigen Krystallen vom Schmelzpunkt 148—149°.

0,0868 g Subst.: nach Zeisel 0,1662 g AgJ.
$C_{27}H_{28}O_7N_2$ Ber. OCH_3 25,21 Gef. 25,30.

Nun wurde versucht, das gewonnene 6,7-Dimethoxy-1-(o-veratryl)-tetrahydroisochinolin mittels Acetaldehyddiäthylacetal zum entsprechenden Berberinabkömmling zu kondensieren, was aber nur zu harzigen Produkten führte. Besser kamen wir zum Ziel, als wir mit Methylal kondensierten, die erhaltene Base mit Jod zur entsprechenden Berberiniumverbindung dehydrierten, darauf Methylmagnesiumjodid einwirken ließen und dann mit Zink und Schwefelsäure reduzierten.

Zur Kondensation des 6,7-Dimethoxy-1-(o-veratryl)-tetrahydroisochinolins mit Methylal wurden 1,8 g des Amins mit 12 ccm Salzsäure (sp. G. 1,06) am Rückflußkühler auf dem siedenden Wasserbade erhitzt und im Laufe einer Stunde 4,8 ccm Methylal eingetragen. Beim Erkalten fiel wohl kein schwerlösliches Chlorhydrat aus, wie bei anderen ähnlichen Kondensationen beobachtet worden war, doch erhielt man beim Versetzen mit Natronlauge einen voluminösen Niederschlag, der bald krystallinisch wurde und nach einmaligem Umlösen aus wäßrigem Äthylalkohol bei 158—159° schmolz. Die Base bildet

Digitized by Google

eine farblose Verbindung, die in Äther schwer, in Alkohol leichter löslich ist.

6,24 mg Subst.: 16,07 mg CO_2, 3,85 mg H_2O.

$C_{21}H_{25}O_4N$ Ber. C 70,95 H 7,09

Gef. „ 70,26 „ 6,89.

Diese Base wird als eine Verbindung vom Typus des Tetrahydroberberins durch alkoholische Jodlösung dehydriert.

1 g dieses Amins wurde mit 46 ccm 95prozentigem Äthylalkohol und 2,5 g Jod 2 Stunden im Einschlußrohr auf 100° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde zunächst durch Behandeln mit Natriumbisulfit von überschüssigem Jod befreit, dann wurde alkalisch gemacht und unveränderte tertiäre Base durch Ausschütteln mit Äther entfernt. Das zurückbleibende gereinigte quaternäre Jodid wurde nun in heißem Wasser gelöst und mit Jodkalium ausgefällt. Man erhält hierbei eine gelbe krystallinische Masse, welche in Wasser schwer löslich ist. Mit Rücksicht auf die Art der Aufarbeitung, welche die Trennung der tertiären von der quaternären Base gewährleistet, und wegen der geringen zur Verfügung stehenden Substanzmenge haben wir auf die Analyse des quaternären Jodids verzichtet und gleich die Einwirkung von Methylmagnesiumjodid vorgenommen.

0,55 g des fein gepulverten Jodids wurden mit einer ätherischen Lösung von Methylmagnesiumjodid, welches aus 4,8 g Jodmethyl und 1,2 g Magnesium bereitet worden war, 6 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Das vorsichtig mit Wasser und verdünnter Salzsäure versetzte Reaktionsprodukt gab nach dem Eintragen von Jodkalium eine Fällung der Gesamtbasen als Jodide. Dieselben wurden in heißem Wasser gelöst und nach dem Hinzufügen von verdünnter Sodalösung wurde mit Äther ausgeschüttelt. Die unveränderte quaternäre Verbindung blieb in der wäßrigen Lösung, während die gebildete α-Methyldihydrobase als tertiäre Base vom Äther aufgenommen wurde. Der Rückstand der ätherischen Lösung war krystallinisch und schmolz roh bei 100—110°. Die erhaltene Base war schwer zu reinigen und gab wegen der leichten Oxydationsfähigkeit bei der Analyse Zahlen, die nicht sehr gut auf die erwartete Verbindung stimmten.

Daher wurde die rohe α-Methyldihydrobase mit Zink und verdünnter Schwefelsäure sogleich weiter reduziert.

Digitized by Google

0,1 g derselben wurden mit platiniertem Zink und verdünnter Schwefelsäure 6 Stunden am Wasserbade erhitzt. Das Reduktionsprodukt wurde mit Jodkalium als Jodid ausgefällt. Die heiße wäßrige Lösung des erhaltenen Salzes wurde alkalisch gemacht und nach dem Erkalten mit Äther ausgezogen. Die gewonnene freie Base wurde nochmals über das Jodhydrat gereinigt und erschien nach dem Umlösen aus wäßrigem Äthylalkohol in farblosen Krystallen vom Schmelzpunkt 111—112°. Der Mischschmelzpunkt mit racemischem Corydalin vom Schmelzpunkt 132° lag bei 95—100°.

I. 6,825 mg Subst.: 18,04 mg CO_2, 4,26 mg H_2O. — II. 6,405 mg Subst.: 16,80 mg CO_2. 3,89 mg H_2O.

$C_{22}H_{27}O_4N$	Ber. C 71,51	H 7,37
I.	Gef. „ 72,11	„ 6,99
II.	Gef. „ 71,56	„ 6,80

Abbauversuche des Corydalins.

a) Nach *Hofmann.*

Zunächst wurde Corydalinjodmethylat dargestellt. 5 g reines Corydalin (Merck) vom Schmelzp. 135—136° wurden mit 10 ccm Jodmethyl 10 Stunden im Rohr auf 100° erhitzt. Das gebildete Jodmethylat hatte sich als krystallinischer Niederschlag in einer Ausbeute von 7,08 g abgeschieden. Es bildet in Wasser schwer, in Äthylalkohol leichter lösliche Krystalle, welche im evakuierten Röhrchen bei 244—245° unter Aufschäumen schmolzen. Diese Verbindung ist bereits von M. Freund[1]) dargestellt worden. Die von uns vorgenommene Jodbestimmung stimmte auf die erwartete Verbindung.

0,1907 g Subst.: nach Carius 0,0883 g AgJ.

$C_{23}H_{30}O_4NJ$ Ber. J 24,83 Gef. 25,03.

Bei der Darstellung von Jodmethylaten schwach basischer Verbindungen, etwa von der Art des Corydalins, ist es wesentlich, die trocknen Basen direkt mit Jodmethyl oder bei Anwesenheit von Lösungsmitteln, die gegen Jodmethyl auch in der Wärme indifferent sind, wie z. B. Benzol, zu erhitzen. Kocht man, wie öfter angegeben wird, derartige Basen in methylalkoholischer Lösung mit Jodmethyl, so wirkt letzteres

[1]) Freund u. Josephi, A. 277, 8 (1893).

Digitized by Google

auf den Methylalkohol ein unter Bildung von Methyläther und Jodwasserstoffsäure, die dann einen Teil der Base infolge Bildung eines Jodhydrates zur Anlagerung von Jodmethyl untauglich oder weniger geeignet macht.

Wir haben zunächst versucht, Corydalinjodmethylat durch Erhitzen mit Natronlauge auf 100° abzubauen. Doch konnte wegen der Schwerlöslichkeit dieses Salzes in Wasser und namentlich in Laugen keine Veränderung erzielt werden. Wir waren daher gezwungen, leichter lösliche quaternäre Verbindungen des Corydalins zu verwenden und benützten hierzu in mehreren Versuchen das Nitrat, das Chlorid und schließlich die freie Ammoniumbase.

Zur Darstellung des Corydalinmethylnitrats wurden 7,09 g Corydalinjodmethylat in warmen Äthylalkohol gelöst und mit einer wäßrigen Lösung von 1,75 g Silbernitrat versetzt. Das Silberjodid schied sich als gelber, bald dunkel werdender Niederschlag aus, der sogleich abgesaugt wurde. Das klare Filtrat wurde nun im offenen Gefäß mit 100 ccm 10-prozentiger Kalilauge so lange zum gelinden Sieden erhitzt, bis ein eingesenktes Thermometer 105° anzeigte. Es hatten sich gelbliche Tröpfchen ausgeschieden, die mit Äther fast völlig in Lösung gingen. Beim Abdestillieren des Athers hinterblieben 1,2 g der rohen Abbaubase. Weitere Mengen derselben wurden beim langsamen Einengen der alkalischen Lösung neben Substanzen, die in Äther unlöslich waren, erhalten. Die Gesamtausbeute an dem rohen amorphen Methylcorydalin war 3,86 g. Da es uns nur darauf ankam, die Zahl der Abbaustufen zu bestimmen, haben wir aus dem Rohprodukt das reine Methylcorydalin von M. Freund[1]) nicht dargestellt, sondern es direkt weiter verarbeitet.

Das rohe Methylcorydalin wurde ähnlich wie Corydalin auf das Jodmethylat verarbeitet. Während bei Corydalin die Umsetzung ziemlich träge verlief, findet bei dieser Base eine weitaus leichtere Vereinigung statt. Das erhaltene Jodmethylat wurde in wäßrigem Äthylalkohol gelöst und mit überschüssigem, frisch gefälltem Silberchlorid 4 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Die trotz des Erwärmens noch immer

[1]) a. a. O.

Digitized by Google

zum Teil kolloidale Lösung der Silberhaloide wurde nun durch eine dicke Schicht von Filterbrei mehrmals abgesaugt und dann die klare Lösung auf ein kleines Volumen eingeengt. Nach dem Hinzufügen von 100 ccm 10-prozentiger Natronlauge wurde 2 Stunden gekocht und die entweichenden Gase in verdünnter Salzsäure aufgefangen. Beim Ausschütteln des Reaktionsgemisches mit Äther und Behandeln des Auszuges mit verdünnter Salzsäure erhielt man 0,35 g eines stickstoff-freien Körpers und 0,61 g amorphes tertiäres Amin. Der Rest blieb zum Teil in der Mutterlauge verharzt zurück, zum Teil war die Umsetzung noch nicht beendet. Das in verdünnter Salzsäure gelöste flüchtige Amin blieb beim Abdampfen in einer Ausbeute von 0,048 g als Chlorhydrat zurück. Durch die Darstellung des bei 216° schmelzenden Pikrates und Vornahme des Mischschmelzpunktes mit Trimethylaminpikrat konnte es als Trimethylaminchlorhydrat leicht identifiziert werden.

Beim zweiten Versuch, bei dem Corydalinchlormethylat zersetzt wurde, konnten wir dasselbe Ergebnis beobachten, nur war die Ausbeute an dem stickstofffreien Körper und an Trimethylamin noch besser. Hierbei erhielten wir aus 3,9 g Corydalin 0,43 g an stickstofffreier Substanz und 0,228 g Trimethylaminchlorhydrat. Wir haben uns in diesem Fall genau überzeugt, daß in dem erhaltenen Trimethylaminchlorhydrat kein Dimethylaminchlorhydrat vorhanden war, was durch Einwirkung von m-Nitrobenzoylchlorid leicht möglich war.

Zunächst gewannen wir durch Einwirkung von m-Nitrobenzoylchlorid auf wäßriges Dimethylamin bei Anwesenheit von Atzkali m-Nitrobenzoyl-dimethylamid als eine bei 84—85° schmelzende aus Benzin krystallisierende Substanz.

0,2362 g Subst.: 30,7 ccm N (746 mm, 24°).

$C_9H_{10}O_3N_2$ Ber. N 14,43 Gef. 14,66.

Zur Prüfung der Frage, ob man mit Hilfe dieses Säureamids schon kleine Mengen Dimethylamin im Trimethylamin auffinden kann, haben wir ein eigens bereitetes Gemisch von 0,8 g Trimethylaminchlorhydrat und 0,077 g Dimethylaminchlorhydrat in 10 ccm Wasser mit 60 ccm alkoholfreiem Äthyläther überschichtet, unter Kühlung langsam 14 g Ätzkali eingetragen und nach erfolgter Lösung mit 2,75 g m-Nitrobenzoylchlorid einige Stunden auf der Maschine geschüttelt. Die ätherische

Digitized by Google

Lösung gab beim Abdestillieren 0,082 g m-Nitrobenzoyl-dimethylamid vom Schmelzp. 80°. Der Nachweis von Dimethylamin im Gemisch mit Trimethylamin ist also auf diese Weise leicht möglich. Wir haben nun denselben Versuch mit den flüchtigen Basen vom Hofmannschen Abbau des Corydalins vorgenommen.

0,114 g der Chlorhydrate der flüchtigen Basen gaben bei der gleichen Behandlung mit m-Nitrobenzoylchlorid 0.005 g einer bei 132° schmelzenden Verbindung. Im Gemisch mit dem bei 142° schmelzenden m-Nitrobenzamid lag der Schmelzpunkt bei 132—136°, so daß man mit einiger Wahrscheinlichkeit auf die Anwesenheit dieser Verbindung schließen kann. Die geringe Menge des vorhandenen Ammoniaks stammt jedenfalls aus einem der verwendeten Reagenzien. Zweifellos war aber Dimethylamin nicht anwesend. Die nach dem Acylieren verbleibende, Trimethylamin enthaltende Lösung wurde übergetrieben und in Salzsäure aufgefangen. Die wäßrige Lösung des Abdampfrückstandes gab beim Versetzen mit der berechneten Menge Natriumpikrat das bei 218—219° schmelzende Trimethylaminpikrat. Die beim Hofmannschen Abbau erhaltenen flüchtigen Basen bestehen also in der Hauptsache aus Trimethylamin und Spuren von Ammoniak.

Es ist bemerkenswert, daß Tetrahydroberberin, welches eine ähnliche Konstitution wie das Corydalin besitzt, beim Abbau nach Hofmann sich anders verhält als dieses Alkaloid und erst bei der dritten Stufe Trimethylamin und einen Kohlenwasserstoff liefert. Diese Beobachtung am Tetrahydroberberin, die bereits von Freund und anderen Forschern gemacht worden ist, haben wir neuerlich bestätigen können.

b) Nach *Emde.*

Das aus 7 g Corydalin erhaltene Jodmethylat gab beim Umsetzen mit der dreifachen der berechneten Menge frisch gefällten Silberchlorids 7,92 g Corydalinchlormethylat. Dieses Salz bildet eine farblose Verbindung, die in Wasser leicht löslich ist. Aus wenig Wasser erhält man farblose Krystalle, die beim Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure zu einer amorphen Masse zusammenbacken.

Digitized by Google

0,1841 g der bei 100° im Vakuum getrockneten Substanz gaben 0,0608 g AgCl.

$C_{23}H_{30}O_4NCl$ Ber. Cl 8,45 Gef. 8,17.

7,35 g dieses Chlormethylates wurden mit 30 ccm Wasser am Rückflußkühler im Wasserbade erhitzt und im Laufe von 5 Stunden 100 g 5-prozentiges Natriumamalgam eingetragen. Das hierbei abgeschiedene dickliche Öl wurde mit Äther aufgenommen. Beim Abdestillieren des Lösungsmittels hinterblieben 6,3 g einer amorphen Masse, welche allmählich krystallisierte. Durch Behandeln mit wäßrigem Äthylalkohol erhielt man Krystalle, die nach mehrmaligem Umlösen in gleicher Weise bei 111—112° schmolzen. Beim Versetzen der alkoholischen Lösungen mit Wasser erhält man eine ölige, nicht krystallisierende Verbindung. Man kann daher sicher annehmen, daß das Reaktionsprodukt ein Gemisch von mindestens zwei Verbindungen vorstellt.

Die krystallisierende Verbindung, die nach einem Hydrierungsversuch ungesättigten Charakter besitzt, hat die Zusammensetzung $C_{23}H_{29}O_4N$ und dürfte identisch sein mit dem Methylcorydalin von Freund und Josephi.

0,1624 g Subst.: 0,4318 g CO_2, 0,1102 g H_2O.

$C_{23}H_{29}O_4N$ Ber. C 72,02 H 7,63

Gef. „ 72,51 „ 7,59.

Beim Hydrieren der krystallisierten Base erhält man ein amorphes Produkt und es ist wahrscheinlich, daß dieselbe bereits im nicht krystallisierenden Teil des Reaktionsgemisches enthalten ist.

Da es uns auf die Darstellung der einzelnen Abbauprodukte nicht ankam, sondern nur darauf, festzustellen, nach welcher Abbaustufe Trimethylamin und ein Kohlenwasserstoff auftritt, haben wir das Basengemisch in das Jodmethylat, dieses dann in das Chlormethylat umgewandelt und letzteres hierauf nach Emde abgebaut. Die dem Reaktionskolben vorgelegte wäßrige Salzsäure gab beim Abdampfen keinen Rückstand, herrührend von den Chlorhydraten flüchtiger Amine. Ferner bestand das bei der Reaktion abgeschiedene Öl nur aus Aminen und enthielt keine Spur eines in Salzsäure unlöslichen Kohlenwasserstoffes. Die Ausbeute des erhaltenen tertiären Amins ist auch bei dieser Stufe fast quantitativ.

Digitized by Google

Das bei der zweiten Stufe des Abbaues erhaltene tertiäre Amin haben wir wieder über das Jod-methylat in das Chlormethylat übergeführt und letztere Verbindung mit Natriumamalgam behandelt. Der Reaktionskolben war mit einer mit verdünnter Salzsäure gefüllten Vorlage verbunden, so daß die entweichenden flüchtigen Amine aufgefangen werden konnten. Das im Reaktionsgemisch allmählich sich abscheidende Öl wurde nach dem Ausschütteln mit Äther mit verdünnter Salzsäure behandelt, um die noch vorhandene tertiäre Base aus der ätherischen Lösung zu entfernen. Beim Abdestillieren des Äthers hinterblieben 1,4 g eines Kohlenwasserstoffes, während von dem nicht flüchtigen tertiären Amin nur noch Spuren vorhanden waren. Der Kohlenwasserstoff konnte durch Behandeln mit wäßrigem Äthylalkohol in einen amorphen Körper und in ein krystallisierendes Produkt getrennt werden. Nach mehrmaligem Umlösen aus wäßrigem Alkohol schmolz die letztere Verbindung bei 87—88°. Diese Verbindung ist sicher ungesättigt, denn bei der katalytischen Hydrierung geht sie leicht unter Aufnahme von Wasserstoff in einen amorphen Körper über. Beim Abdampfen der salzsaueren Lösung der flüchtigen Amine hinterblieben 0,25 g Trimethylaminchlorhydrat, das durch die Bildung des bei 245—246° schmelzenden Goldchloriddoppelsalzes charakterisiert werden konnte.

0,1551 g Subst. 0,0761 g Au.

$C_3H_{10}NAuCl_4$ Ber. Au 49,41 Gef. 49,06.

Die in dieser Arbeit angegebenen Mikroanalysen verdanken wir Herrn Dr. Seka (Wien).

Über organische Quecksilber-Mercaptide;

von *Georg Sachs.*

[Aus dem Wiener II. chemischen Universitäts-Institut.]

(Eingelaufen am 12. Mai 1923.)

Quecksilbersalze haben in hervorragendem Maße die Fähigkeit, mit aliphatischen Sulfiden Additionsverbindungen zu liefern. Diese können entweder im Sinne Werners so gedeutet werden,

Digitized by Google

daß das Schwefelatom an das Quecksilber durch eine Nebenvalenz gebunden wird und dabei in den Koordinationsbereich des Quecksilbers tritt[1]), oder man kann sie nach Art der Sulfoniumsalze der organischen Chemie als Verbindungen des vierwertigen Schwefels auffassen.[2]) Es ergeben sich demnach die Formeln: (für den einfachsten Fall eines binären Additionsproduktes)

Nach der ersten Schreibweise wäre das Quecksilber, nach der zweiten der Schwefel Zentralatom. In beiden Fällen ist aber die Bindung nicht ionogen, der Schwefel neigt gegenüber Quecksilber zur Komplexbildung. Auch das Quecksilbersulfid selbst zeigt gewisse Eigentümlichkeiten, die die Vermutung aufkommen lassen, daß das Bindungsverhältnis von dem normalen salzartigen abweicht: seine Schwerlöslichkeit, seine Fähigkeit, in zwei verschiedenen, intensiv gefärbten Modifikationen aufzutreten, und die Existenz von Doppelverbindungen, wie z. B. des bekannten weißen $2\,HgS.HgCl_2$.[3])

Wie wiederholt organische Derivate zur Klärung von Valenzfragen in der anorganischen Chemie herangezogen wurden, hoffte auch ich durch Darstellung gewisser organischer Stoffe der Frage über die Natur der Quecksilber-Schwefel-Bindung näher treten zu können. Es kamen vor allem Körper der allgemeinen Formel $R^1–Hg–S–R^2$ (R^1, R^2 organische Reste) in Betracht, das sind Mercaptide organischer Quecksilberbasen. In diesen Körpern kommt nur eine einfache Bindung zwischen Quecksilber und Schwefel und diese selbst nur ein einziges Mal vor. Kompliziert wird ihre Betrachtung bloß durch den Umstand, daß auch die Quecksilber-Kohlenstoff-Bindung leicht durch solche Anionen gespalten wird, die mit dem Quecksilber zu Komplexen zusammentreten können (J', CN').

---

[1]) Siehe z. B. Tschugaeff, B. 41, 2224 (1908).

[2]) Siehe z. B. Smiles, Soc. 77, 160 (1900).

[3]) Pfeiffer weist in seinem Buch „Über organische Molekülverbindungen" (Stuttgart 1922, S. 125) auf die Wichtigkeit der Frage hin „ob die Tendenz der Metallsalze Thioäther anzulagern und die Stabilität der entsprechenden Metallsulfide einander parallel gehen".

Digitized by Google

I. *Darstellung der organischen Quecksilber-Mercaptide* gemeinsam mit Leo Schlesinger und Herbert Antoine.

Von Körpern vom Typus R^1–Hg–S–R^2 ist bisher nur das Äthylmercaptid der in ortho-Stellung mercurierten Benzoesäure erhalten worden, das durch Umsetzung von Äthylmercaptan mit dem Natriumsalz der Chlorquecksilber-benzoesäure (nicht aber mit der freien Säure) in Aceton entsteht[1]) und dessen Natriumsalz sich wohl nach der in einem früheren Patent niedergelegten Vorschrift von Schrauth und Schoeller durch Umsetzung des Natriummercaptids mit dem Anhydrid der ortho-Oxy-quecksilberbenzoesäure bildet.[2]) Die im folgenden beschriebenen einfachen Vertreter dieser Gruppe wurden ausnahmslos durch Umsetzung der theoretischen Mengen von Alkyl- oder Aryl-Quecksilberchlorid (-bromid) mit dem entsprechenden Natriummercaptid gewonnen. Als Lösungsmittel dienten absoluter Alkohol und Aceton. Die so erhaltenen Körper waren, soweit sie rein dargestellt wurden, weiß und gut krystallisierend, hatten einen verhältnismäßig niederen Schmelzpunkt und waren in den meisten organischen Solventien leicht löslich. Die niederen Glieder zeigten einen üblen, an die Quecksilberdialkyle erinnernden Geruch. Mit Wasser machte sich etwas, mit Säuren reichlich Mercaptan bemerkbar.[3]) Im Gegensatz zu diesen, an leicht hydrolysierbare Elektrolyte erinnernden Eigenschaften waren der niedere Schmelzpunkt, der erwähnte Geruch und die Flüchtigkeit mit Wasserdampf, die ebenfalls bei einigen nachgewiesen wurde, doch Eigentümlichkeiten, die bei gewöhnlichen Salzen nicht zu erwarten waren.

Äthyl-quecksilber-äthyl-mercaptid, $C_2H_5HgSC_2H_5$.

In etwas absoluten Alkohol wurden 0,3 g Na und 0,8 g Mercaptan eingetragen und diese Lösung dann zu einer kochenden Lösung von 3,5 g Äthylquecksilberchlorid, ebenfalls in absolutem Alkohol, zufließen gelassen. Es wurde noch kurze Zeit erwärmt, dann von der erfolgten Kochsalzausscheidung filtriert und im

[1]) Sachs, B. 53, 1737 (1920).

[2]) D. R. P. 221483, Z. 1910, II, 1767.

[3]) Diese leichte Zersetzlichkeit durch Säuren erinnert an das ähnliche Verhalten von Phenylquecksilbersulfid (Pesci, Gazz. 29 a, 394 [1899]).

Digitized by Google

Vakuum eingeengt. Durch Eingießen in Wasser wurde ein Öl ausgeschieden, das beim Einblasen von Wasserdampf unter teilweiser Zersetzung überging. Das Destillat wurde mit Äther aufgenommen, über Chlorcalcium stehen gelassen und der Äther im Vakuum abdestilliert. Es hinterblieben 2,6 g eines gelblichen Öles von widerwärtigem Geruch. Unter 0° erstarrte es, um etwa bei 0—3° wieder zu schmelzen. Durch Waschen der ausgefrorenen Krystalle mit Äther ging das Schmelzintervall um 1° hinauf. Im Vakuum ging das Öl unter Zersetzung über. Das Rohprodukt war nur ganz schwach halogenhaltig und wurde als solches analysiert.

0,2423 g Subst.: 0,1936 g $BaSO_4$.
$C_4H_{10}SHg$ Ber. S 10,99 Gef. S 10,98.

Äthyl-quecksilber-phenyl-mercaptid, $C_2H_5HgSC_6H_5$.

1,3 g Äthylquecksilberchlorid, 0,5 g Phenylmercaptan und 0,1 g Natrium wurden nach der für das Äthylmercaptid gegebenen Vorschrift zur Reaktion gebracht. Es wurde heiß von dem ausgeschiedenen Kochsalz filtriert, beim Abkühlen schied sich bereits das Mercaptid in schönen weißen Nadeln ab, durch Einengen der Mutterlauge wurde eine zweite Fraktion erhalten. Der Körper wurde aus Alkohol umkrystallisiert: 0,7 g von unangenehmem Geruch. Der reine Körper schmolz bei 61°. Er ist in Benzol, in heißem Aceton und Alkohol löslich, in Chloroform, Essigester, Ligroin und Wasser schwer bis unlöslich.

Da beim Verbrennen dieser quecksilberhaltigen Körper sehr leicht ein weißer Anflug nach rückwärts sublimierte, so wurde nach der Kupferoxydspirale noch ein kurzes, ziemlich eng anliegendes, gegen die Spirale geschlossenes Rohr (Boden eines Einschlußrohres) in das Verbrennungsrohr eingeschoben.

0,1349 g Subst.: 0,1380 g CO_2, 0,0318 g H_2O, 0,0798 g Hg. — 0,1090 g Subst.: 0,1140 g CO_2, 0,0274 g H_2O, 0,0642 g Hg. — 0,0714 g Subst.: 0,0501 g $BaSO_4$.

$C_8H_{10}SHg$	Ber.	C 28,34	H 2,98	Hg 59,22	S 9,47
	Gef.	„ 27,90, 28,52	„ 2,64, 2,81	„ 59,16, 58,90	„ 9,64.

Phenyl-quecksilber-äthyl-mercaptid, $C_6H_5HgSC_2H_5$.

10 g Phenyl-quecksilberbromid wurden in absolutem Alkohol wie früher mit der äquimolekularen Menge des Natriummercaptids umgesetzt. Ohne von der bei der Reaktion erfolgten Trübung

Digitized by Google

abzufiltrieren, wurde in Wasser gegossen, wobei das entstandene Mercaptid als dichter weißer Niederschlag ausfiel. Durch Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol wurde der Körper in weißen, seidenglänzenden Nadeln vom Schmelzp. 56° erhalten. Er hat einen schwachen unangenehmen Geruch, ist in den nicht wäßrigen Lösungsmitteln löslich und mit Wasserdampf unzersetzt flüchtig. Ausbeute 4 g. Der Mischschmelzpunkt mit dem isomeren Äthyl-quecksilber-phenyl-mercaptid zeigte eine starke Depression.

0,2018 g Subst.: 0,2101 g CO_2, 0,0559 g H_2O, 0,1207 g Hg. — 0,1163 g Subst.: 0,0796 g $BaSO_4$.

$C_8H_{10}SHg$	Ber. C 28,34	H 2,98	S 9,47	Hg 59,22
	Gef. „ 28,39	„ 3,10	„ 9,40	„ 59,81.

Statt vom Phenyl-quecksilberbromid kann man auch vom Chlorid ausgehen, das man dann wie beim folgenden Präparat in Aceton gelöst zur Anwendung bringt.

Phenyl-quecksilber-phenyl-mercaptid, $C_6H_5HgSC_6H_5$.

Das nach Roeder und Blasi[1]) erhaltene Phenyl-quecksilberchlorid wurde einmal aus Aceton umkrystallisiert. 1,4 g davon wurden dann in Aceton gelöst und mit der alkoholischen Lösung von Natriumthiophenolat versetzt, erwärmt und heiß filtriert. Aus dem Filtrat wurden beim Erkalten und nachher beim Einengen schöne Krystalle des Mercaptids gewonnen. Sie wurden gemeinsam aus einem Gemisch von Benzol und Aceton umkrystallisiert, 0,8 g vom Schmelzp. 105—106°, unter dem Mikroskop büschelförmig angeordnete, prismatische Nadeln, leicht löslich in Benzol, Aceton, Chloroform, wenig in Alkohol, Ligroin und Essigester, unlöslich in Wasser. Es ist wohl das beständigste unter den in dieser Arbeit beschriebenen Mercaptiden.

0,1023 g Subst.: 0,1386 g CO_2, 0,0222 g H_2O, 0,0530 g Hg. — 0,1451 g Subst.: 0,1960 g CO_2, 0,0291 g H_2O, 0,0751 g Hg. 0,1460 g Subst.: 0,0940 g $BaSO_4$

$C_{12}H_{10}SHg$	Ber. C 37,23	H 2,61	Hg 51,87	S 8,28
	Gef. „ 36,95, 36,84	„ 2,43, 2,24	„ 51,81, 51,76	„ 8,84.

Phenyl-quecksilber-benzyl-mercaptid, $C_6H_5HgSC_7H_7$.

Es wurde von Phenyl-quecksilberbromid ausgegangen und genau nach der für das Phenyl-quecksilber-äthyl-mercaptid gegebenen Vorschrift verfahren. Das Umkrystallisieren des mit

[1]) B. 47, 2748 (1914).

Digitized by Google

Wasser ausgefällten Rohproduktes aus Alkohol mußte wegen seiner Zersetzlichkeit unter Vermeidung von starkem Erhitzen vorgenommen werden. Der so erhaltene Körper schmolz bei 96°. Er ist in den organischen Lösungsmitteln recht leicht löslich.

0,1756 g Subst.: 0,2500 g CO_2, 0,0511 g H_2O, 0,0876 g Hg. — 0,1874 g Subst.: 0,1111 g $BaSO_4$.

$C_{13}H_{12}SHg$	Ber.	C 38,92	H 3,02	S 8,00	Hg 50,05
	Gef.	„ 33,83	„ 3.26	„ 8,15	„ 49,89.

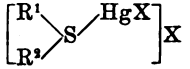
Benzyl-quecksilber-phenyl-mercaptid, $C_7H_7HgSC_6H_5$.

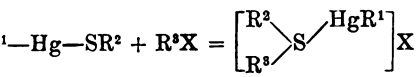
Es wurde 1 g Benzyl-quecksilberbromid verwendet und wie in dem vorigen Versuche gearbeitet. Aus absolutem Alkohol wurden 0,6 g weiße Krystalle vom Schmelzp. 87° erhalten, in organischen Lösungsmitteln recht leicht löslich. Mit dem isomeren Phenyl-quecksilber-benzyl-mercaptid gaben sie eine starke Schmelzpunktsdepression. Beim Stehen am Licht zersetzten sie sich nach einigen Tagen unter Schwarzfärbung.

0,1991 g Subst.: 0,1188 g $BaSO_4$. — 0,2258 g Subst.: 0,1321 g HgS

$C_{13}H_{12}SHg$	Ber.	S 8,00	Hg 50,05
	Gef.	„ 8,20	„ 50,44.

II. *Einwirkung von Jodalkylen auf das Phenyl-quecksilber-äthyl-mercaptid,* gemeinsam mit Herbert Antoine.

Nähere Aufschlüsse über die Natur der Quecksilber-Schwefel-Bindung erwarteten wir von dem Studium der Einwirkung von Alkyljodiden auf die organischen Quecksilber-Mercaptide. Trifft nämlich die eine der eingangs gemachten Annahmen über die Konstitution der Additionsverbindungen zwischen Thioäthern und Quecksilbersalzen zu, daß sie nämlich als eine Art Sulfoniumsalze nach der Formel  aufzufassen seien, so müßten die erwähnten organischen Mercaptide mit Jod-Alkylen analoge Additionsverbindungen:



liefern können. Nun wirkt aber das Jod-Alkyl auf organische Quecksilberkörper in einigen bekannten Fällen in anderer Weise

Digitized by Google

ein.[1]) Mit Methylen-diquecksilber-dijodid geben Bromäthyl und Jodäthyl Methyl-quecksilberjodid.[2]) Hier ist also die Quecksilber-Kohlenstoff-Bindung der Angriffspunkt für das Jodalkyl. Ähnlich wird aus den Quecksilbersalz-Additionsprodukten des Kohlenoxyds und Äthylens durch Jodalkyl der (durch eine Kohlenstoffvalenz oder komplex gebundene) organische Rest vom Quecksilber abgespalten.[3])

Wir haben das Phenyl-quecksilber-äthyl-mercaptid, das unter den Mercaptiden am leichtesten zugänglich ist, herangezogen und der Einwirkung von Jodäthyl und Jodbenzyl unterworfen. Hierbei fand keine bloße Addition, sondern in beiden Fällen ein tieferer Eingriff, eine Spaltung des Moleküls statt, wobei nach den Vorstellungen, die wir über den Reaktionsmechanismus im allgemeinen hegen, wohl angenommen werden darf, daß dieser Spaltung irgendeine Addition vorausgegangen ist. Merkwürdigerweise trat aber die Zertrennung des Molekels an verschiedenen Stellen ein, je nachdem wir Jodäthyl oder Jodbenzyl, beides in absolut alkoholischer Lösung, anwandten. Es entstand nämlich:

mit Jodäthyl Äthyl-mercapto-quecksilberjodid in einer Doppelverbindung mit noch unzersetztem Mercaptid der Formel $C_6H_5HgSC_2H_5.C_2H_5SHgJ$,

mit Jodbenzyl Phenyl-quecksilberjodid und Äthyl-benzyl-sulfid nach der Gleichung

$$C_6H_5HgSC_2H_5 + C_7H_7J = C_6H_5HgJ + C_7H_7SC_2H_5.$$

Bei einem Versuche, bei dem Jodäthyl nicht in absolutem Alkohol, sondern in gewöhnlichem 96-prozentigem gelöst war, entstand unter Anlehnung an die Einwirkung von Jodbenzyl auch hier Phenyl-quecksilberjodid.

Während also die Einwirkung von Jodäthyl in absolutem Alkohol analog den angeführten bekannten Fällen zur Zerstörung der organischen Quecksilberbindung führt, lagert sich der Benzylrest am Schwefel unter dessen Lostrennung vom Quecksilber an. Falls die Annahme einer intermediären Additions-

[1]) Eine ausführliche Aufzählung der bisher bekannten Beispiele über das Verhalten organischer Quecksilberverbindungen gegen Halogenalkyle s. bei Fr. C. Whitmore, Organic Compounds of Mercury, New York 1921, S. 79.

[2]) J. Sakurai, Soc. 39, 487 (1881).

[3]) Manchot, B. 53, 984 (1920).

Digitized by Google

verbindung zu Recht besteht, dürfte man dieser wohl im zweiten Falle sulfoniumartige Struktur zuschreiben.

Das Benzyläthylsulfid wurde bei der geringen Menge, in der es in Lösung war, nicht durch Destillation als solches gereinigt, sondern in Form seines Quecksilberchlorid-Additionsproduktes niedergeschlagen. Dies nötigte uns zur Untersuchung der Reaktion zwischen diesem Sulfide und Quecksilberchlorid, die zu zwei verschiedenen Additionsverbindungen führen kann.

Phenyl-quecksilber-äthyl-mercaptid und Jodäthyl.

a) In absolutem Alkohol. 2 g Phenyl-quecksilber-äthyl-mercaptid wurden mit 1 g Äthyljodid in absolut alkoholischer Lösung $^3/_4$ Stunden am Rückflußkühler gekocht. Hierbei schied sich eine weiße Krystallmasse aus, die abfiltriert und mit heißem Alkohol gewaschen wurde: 1,1 g vom Schmelzp. 140°. Zur Quecksilber-Jodbestimmung wurde aus der nach Carius aufgeschlossenen Substanz nach einer Angabe im Lehrbuch von de Koninck[1]) zuerst das Quecksilbersulfid aus der mit Lauge und Schwefelnatrium versetzten Lösung mittels Schwefelsäure abgeschieden und im Filtrat nach Entfernung des Schwefelwasserstoffes das Jodsilber gefällt. Das mit Schwefelkohlenstoff gut gewaschene Quecksilbersulfid wurde ebenfalls zur Wägung gebracht.

0,1957 g Subst.: 0,1271 g $BaSO_4$. — 0,1483 g Subst.: 0,0965 g HgS, 0,0508 g AgJ.

$C_{10}H_{15}S_2JHg_2$	Ber. S 8,82	J 17,45	Hg 55,16
	Gef. „ 8,92	„ 18,53	„ 56,10.

Die Analyse stimmt also beiläufig auf eine Doppelverbindung zwischen einem Molekül Phenyl-quecksilber-äthyl-mercaptid und einem Molekül Äthyl-mercapto-quecksilber-jodid. Tatsächlich blieb beim Behandeln mit Chloroform immer ein kleiner Teil ungelöst, der sich durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt als Mercapto-quecksilberjodid[2]) erwies. Doch war die Zersetzung durch Chloroform nur eine teilweise. Aus Alkohol,

[1]) Deutsch von C. Meineke, Berlin 1904, II, 338.

[2]) Hofmann u. Rabe, Z. a. Ch. 17, 27 (1898).

Digitized by Google

Äther, Aceton, Benzol, Ligroin und Schwefelkohlenstoff konnte die Doppelverbindung unverändert umkrystallisiert werden und gab mit ganz wenig Äthylmercapto-quecksilberjodid eine geringe Schmelzpunktsdepression.

b) In 96-prozentigem Alkohol. Als einmal 96-prozentiger Alkohol an Stelle des absoluten verwendet wurde, entstand bereits in der Kälte ein dichter weißer Niederschlag (0,8 g aus 1,2 g Phenyl-quecksilbermercaptid), der stark halogenhaltig und in den gewöhnlichen Lösungsmitteln äußerst schwer löslich war. Durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Xylol wurde der Schmelzpunkt von 258° auf 263° gebracht. Ein Mischschmelzpunkt mit Phenyl-quecksilberjodid vom Schmelzp. 265°[1]) zeigte keine Depression.

Phenyl-quecksilber-äthyl-mercaptid und Jodbenzyl.

1,5 g Phenyl-quecksilber-äthyl-mercaptid wurde mit überschüssigem Benzyljodid in absolutem Alkohol gekocht und nach einigem Stehen der gebildete krystallinische Niederschlag abfiltriert. Um diesen von einer geringen schwefelhaltigen Verunreinigung zu befreien, wurde er zweimal aus Xylol umkrystallisiert: 0,9 g vom Schmelzp. 265°. Es war Phenyl-quecksilberjodid. Das Filtrat, das noch das Äthyl-benzylsulfid enthalten mußte, wurde mit Wasser versetzt, von dem ausgeschiedenen Öl getrennt und dieses mit alkoholischer Sublimatlösung versetzt. Die ausgeschiedenen weißen Krystalle wurden abfiltriert, Schmelzp. 84°, in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln unlöslich.

0,1174 g Subst.: 0,0656 g HgS.

$C_9H_{12}S.HgCl_2$ Ber. Hg 47,35 Gef. Hg 48,17.

Bei einem Vorversuche, bei dem die beiden Agenzien in genau molekularem Verhältnis angewandt waren, war etwas Phenylquecksilbermercaptid unverändert geblieben, das auf Zusatz von nur wenig Wasser zum alkoholischen Filtrat vor dem Äthyl-benzyl-sulfid ausfiel. Das Sulfid wurde diesmal mit einem starken Überschuß von Quecksilberchlorid gefällt und ein Produkt vom Schmelzp. 142° gewonnen. Einen Aufschluß über dieses verschiedene Verhalten gab die Untersuchung der Reaktion des auf anderem Wege dargestellten Thioäthers mit Quecksilberchlorid.

[1]) Dreher und Otto, A. 154, 109 (1870).

Digitized by Google

Benzyl-äthyl-sulfid und Quecksilberchlorid.

Das Benzyl-äthyl-sulfid wurde nach Märker[1]) aus Natriumbenzyl-mercaptid und Jodäthyl dargestellt. Je nach der Versuchsanordnung entstanden zwei verschiedene Additionsverbindungen mit Quecksilberchlorid in Alkohol.

a) Bei Verwendung äquimolekularer Mengen wurde ein Körper vom Schmelzp. 83° und von der Zusammensetzung $C_2H_5SC_7H_7.HgCl_2$ gewonnen.

0,2190 g Subst.: 0,1225 g $BaSO_4$.

$C_9H_{12}S.HgCl_2$ Ber. S 7,57 Gef. S 7,68.

Der Körper war nach Mischschmelzpunkt mit dem aus Phenyl-quecksilber-äthyl-mercaptid mit Benzyljodid und nachher mit Quecksilberchlorid erhaltenen identisch. Er bildete sich auch aus dem Thioäther mit der halben Menge Quecksilberchlorid, nur etwas langsamer.

b) Bei Verwendung der doppeltmolekularen Sublimatmenge entstand ein Körper vom Schmelzp. 142°. Er hatte die Formel $C_2H_5SC_7H_7.2HgCl_2$ und war wie der vorige in den organischen Lösungsmitteln unlöslich.

0,2323 g Subst.: 0,0787 g $BaSO_4$.

$C_9H_{12}SHg_2Cl_4$ Ber. S 4,61 Gef. S 4,65.

Über *amphi*-Isopyranthron und seine Beziehungen zum Pyranthron;

von *Roland Scholl* und *Carl Tänzer*.

[Aus dem organisch-chemischen Institut der Techn. Hochschule Dresden.]

(Eingegangen am 12. Mai 1923.)

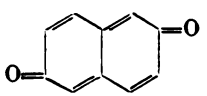
Eine der eigenartigsten Verbindungen der Naphthalinreihe ist das von Willstätter und Parnas[2]) aufgefundene 2,6- oder *amphi*-Naphthochinon (I). Vom o- und p-Naphthochinon durch die weit kräftigere Oxydationswirkung unterschieden, stellt es

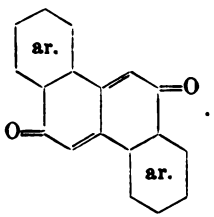
[1]) A. **140**, 88 (1866).

[2]) B. **40**, 1406, 3971 (1907).

Digitized by Google

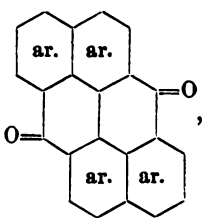
sich in diesem Verhalten den Benzochinonen und dem Diphenochinon an die Seite. Willstätter und Parnas haben den Abfall in der Stärke der chinoiden Eigenschaften vom Benzochinon und *amphi*-Naphthochinon über o- und p-Naphthochinon zum Anthrachinon[1]) darauf zurückgeführt, daß bei o- und p-Naphthochinon die eine, bei Anthrachinon beide Äthylenbindungen des Benzochinons Bestandteile von Benzolkernen geworden sind, also ihre olefinische Natur eingebüßt haben. Diese Auffassung findet eine Bestätigung in dem von Beschke[2]) aufgefundenen 2,8- oder *amphi*-Chrysenchinon (II), bei dem von den chinoiden Äthylenbindungen der beiden *amphi*-Naphthochinonkerne je eine einem aromatischen Kerne angehört. Dementsprechend ist es eine viel beständigere Verbindung als *amphi*-Naphthochinon und nähert sich in seinen Oxydationsreaktionen dem o- und p-Naphthochinon.

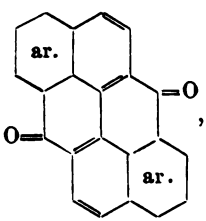
I  ,

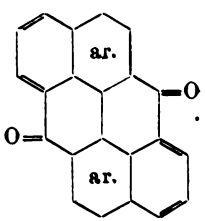
II  .

ar. = aromatisch.

Von Bedeutung für die *Konstitutionsfrage des Naphthalins* ist in diesem Zusammenhange die große, hinter der des Anthrachinons nur wenig zurückstehende Beständigkeit des von Kalb[3]) aufgefundenen Anthanthrons (IIIa—IIIc)

IIIa  ,

IIIb  ,

IIIc  .

Diese Beständigkeit führt zu der Annahme, daß der im Anthanthron enthaltene Doppelring des *amphi*-Naphthochinons und somit

[1]) Über das Auftreten chinoider Eigenschaften bei Anthrachinonderivaten siehe Scholl, B. 44, 2370 (1911).

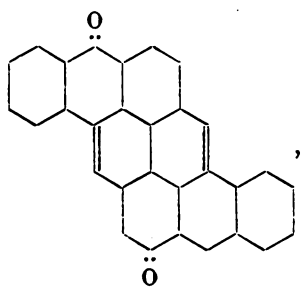
[2]) A. 384, 174 (1911).

[3]) B. 47, 1724 (1914); D.R.P. 280787, 287250.

Digitized by Google

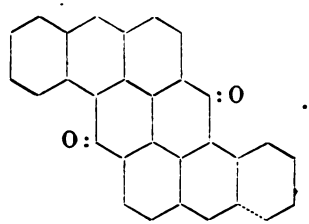
auch die beiden ihm angegliederten Naphthalinkerne keine olefinischen Doppelbindungen enthalten. Sie spricht daher für Formel IIIa und gegen Formel IIIb, auch gegen IIIc, da auch nach dieser die Carbonyle als Teile eines Systems von 3 konjugierten Doppelbindungen leicht reduzierbar sein müßten. Die Beständigkeit des Anthanthrons spricht somit für eine symmetrische aromatische und gegen eine unsymmetrische halbolefinische Konstitution des Naphthalins, wie sie von Harries[1]) zur Diskussion gestellt, aber neuerdings von von Auwers[2]) und anderen mit dem übereinstimmenden Endergebnis erörtert worden ist, daß das Naphthalin, wiewohl weniger gesättigt als Benzol, dennoch eine einheitlich aromatische Verbindung von symmetrischer Konstitution sei. Eine unsymmetrische Formel für Naphthalin kann schon aus allgemeinen Gründen bestritten werden, da in einem System mit symmetrischer Anordnung der Atome eine unsymmetrische Verteilung und Betätigung der Affinitätskräfte, wenn man eine mittlere Phase der intramolekularen Atombewegung ins Auge faßt, unmöglich erscheint.

Unter solchen Umständen durfte man mit einer gewissen Spannung den Schlußfolgerungen entgegensehen, die sich aus den Eigenschaften des bisher unbekannten Isomeren des Pyranthrons (IV) vom Typus des *amphi*-Naphthochinons, das ich als *amphi-Isopyranthron* (V) bezeichnen will, für die Konstitution des Anthracens ziehen lassen würden, dessen Dreiringsystem zweimal in der Formel des *amphi*-Isopyranthrons enthalten ist.

IV 

,

Pyranthron.

V 

.

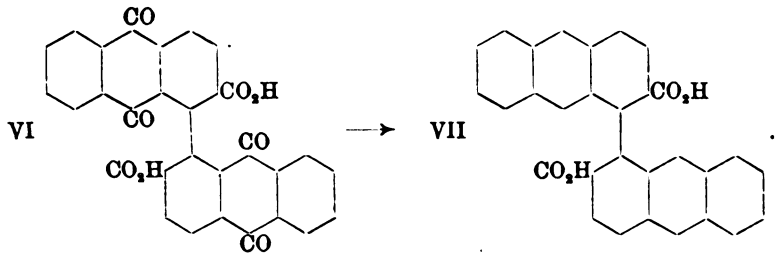
amphi-Isopyranthron.

[1]) A. **343**, 311, 336 (1905). Siehe auch Willstätter u. Waser, B. **44**, 3430 (1911); Willstätter u. Hatt, B. **45**, 1481 (1912), Willstätter, B. **56**, 1407 (1923).

[2]) B. **53**, 941 (1920); A. **422**, 206 (1920); **430**, 230 (1923).

Digitized by Google

Zur Gewinnung des *amphi*-Isopyranthrons gingen wir aus von der bekannten, auf verschiedenen Wegen erreichbaren *1,1'-Bianthrachinonyl-2,2'-dicarbonsäure* (VI). Diese Säure läßt sich — in Anbetracht des Umstandes, daß 1,1'-Bianthrachinonyl und seine Derivate durch saure und alkalische Reduktionsmittel leicht in *meso*-Benzdianthron und seine Derivate umgewandelt werden[1]), überraschend glatt — durch Zinkstaub und Ammoniak zu der, den ersten Vertreter der 1,1'-Bianthryle darstellenden, *1,1'-Bianthryl-2,2'-dicarbonsäure* (VII) reduzieren.



Die Dicarbonsäure VII geht beim Erhitzen für sich oder mit wasserabspaltenden Mitteln wie Chlorzink oder Phosphorpentoxyd, unter Verlust zweier Molekeln Wasser, am leichtesten über das schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Aluminiumchlorid reagierende Säurechlorid in *amphi-Isopyranthron* (V) über. Dieses bildet grauviolette, metallisch glänzende Krystalle von fuchsinroter Lösungsfarbe in indifferenten Mitteln.

Die üblichen Chinonreagentien[2]) haben beim *amphi*-Isopyranthron vollkommen versagt. Es reagiert in nitrobenzolischer Lösung selbst bei 100° nicht beim Schütteln mit wäßriger Jodwasserstoffsäure, in siedendem Alkohol nicht mit Guajacharz und Hämatoxylin, wird von wäßriger schwefliger Säure bei 100° nicht verändert, die gelbrote Lösung in Phenylhydrazin entwickelt selbst bei 200° keinen Stickstoff. Von Zinnchlorür und konz. Salzsäure wird es schwerer angegriffen als das doch schon recht widerstandsfähige Anthanthron (IIIa) und erst beim Kochen zu einer in Natronlauge blau löslichen, in dieser Lösung autoxydablen Hydroverbindung reduziert. Mit alka-

[1]) Scholl, Mansfeld, B. 43, 1734 (1910).
[2]) Siehe Willsätter, Parnas, B. 40, 1408 (1907).

Digitized by Google

lischem Hydrosulfit reagiert es wie Anthrachinon und seine Derivate unter Bildung küpenartiger luftempfindlicher Lösungen.

Dem *amphi*-Isopyranthron fehlen somit die typischen Oxydationsreaktionen der Benzo- und Naphthochinone vollkommen, es verhält sich gegen Reduktionsmittel wie die Körper der Anthrachinonreihe. Die beiden dem *amphi*-Naphthochinonkern angelagerten Anthracenkerne (Formel V) können daher keine olefinischen Doppelbindungen enthalten. Das steht wiederum in Übereinstimmung mit von Auwers' Auffassung[1]), wonach zwar bekanntlich der ungesättigte Zustand vom Benzol über Naphthalin zum Anthracen steigt, das Anthracen aber ebensowenig wie Naphthalin aus aromatischen und olefinischen Bestandteilen zusammengesetzt ist. Von einem wesentlich verschiedenen Zustande der Ringe kann nach von Auwers im Anthracen ebenso wenig gesprochen werden wie im Naphthalin, es stellt vielmehr wie dieses eine einheitlich aromatische Verbindung dar.

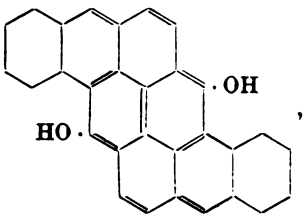
amphi-Isopyranthron gibt mit alkalischem Natriumhydrosulfit bei gewöhnlicher Temperatur eine *blaue* Küpe, bei 80—90° auf dem Wege über die blaue Küpe eine *grüne* Küpe. Beide Küpen scheiden an der Luft das *amphi*-Isopyranthron unmittelbar wieder aus, die grüne Küpe geht dabei nicht zuerst in die blaue über. Die Oxydation der blauen Küpe zum Farbstoff erfolgt also mit erheblich größerer Geschwindigkeit als die der grünen zur blauen Küpe. Nur in alkoholischem Kali, das die Luftoxydation erheblich verlangsamt, kann die blaue Küpe beim Übergang der grünen Küpe in *amphi*-Isopyranthron als Zwischenphase beobachtet worden (siehe unten bei den Brombenzoyl-Derivaten). Auch die auf ungebeizter Pflanzenfaser mit den beiden Küpen erzeugten blauen bzw. grünen Anfärbungen gehen an der Luft unmittelbar in dasselbe Grauviolett (Fliederfarben) über.

Die Bildung der beiden Küpen erinnert an das Verhalten von Indanthren und Flavanthren. Auch bei den Küpen des *amphi*-Isopyranthrons, $C_{30}H_{14}O_2$, handelt es sich zweifellos um ein *Dihydroderivat*, $C_{30}H_{16}O_2$ und ein *Tetrahydroderivat*, $C_{30}H_{18}O_2$. Zur Aufklärung der Natur der Küpensäuren wurden die beiden Küpen mit p-Brom-benzoylchlorid behandelt. Die blaue Küpe gibt ein

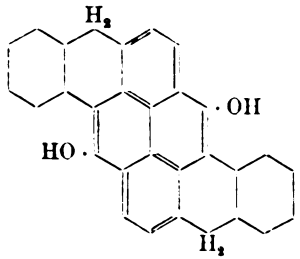
[1]) A. **430**, 254 (1923).

Digitized by Google

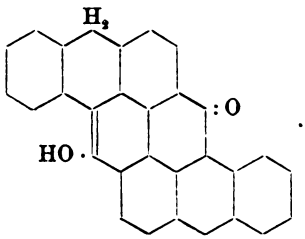
braunrotes, die grüne Küpe ein *gelbes p-Brom-benzoylderivat*. Die Brombestimmung zeigte, daß in beiden zwei Brombenzoylreste enthalten sind. Daraus folgt, daß beide Küpensäuren Dioxyverbindungen sind. Die blaue Dihydroküpe muß demnach *O-Dihydro-amphi-isopyranthron* oder *amphi-Dioxy-pyranthren* (VIII), die grüne Tetrahydroküpe ein *amphi-Dioxy-dihydropyranthren* (IX) enthalten.[1])

VIII 

amphi-Dioxypyranthren.

IX 

amphi-Dioxy-dihydropyranthren.

X 

Monooxy-keto-dihydropyranthren.

Der Umstand, daß *amphi*-Isopyranthron mit alkalischem Natriumhydrosulfit bei gewöhnlicher Temperatur unter *symmetrischer* Aufnahme zweier Wasserstoffe zu *amphi*-Dioxy-pyranthren (VIII) reduziert wird und nicht unsymmetrisch zu einem Monooxy-keto-dihydropyranthren (X), beweist, daß es trotz seiner Indifferenz gegen die typischen Chinonreagenzien kein gewöhnliches Diketon ist, sondern ein kondensiertes Zweikern-Chinon vom Typus des *amphi*-Naphthochinons.

Für das *amphi*-Dioxy-pyranthren lassen sich außer der

---

[1]) Die von mir B. 43. 852 (1910) für den durch Reduktion von Pyranthron mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor erhaltenen Kohlenwasserstoff $C_{30}H_{18}$ gebrauchte Bezeichnung *Pyranthren* ist jetzt durch *Dihydropyranthren* zu ersetzen. Das eigentliche Pyranthren $C_{30}H_{16}$ ist noch nicht bekannt.

Digitized by Google

Formel VIII mit ausgeglichenen und symmetrisch verteilten Valenzen noch wenigstens sechs weitere Formeln konstruieren, eine mit ausgeglichenen, aber unsymmetrisch verteilten Valenzen (daher wenig wahrscheinlich), vier mit symmetrisch verteilten aber unausgeglichenen[1]) Valenzen und eine mit unsymmetrisch verteilten unausgeglichenen Valenzen. Eine nähere Erörterung solcher Formeln dürfte zwecklos sein. Ähnliches gilt für *amphi*-Dioxy-dihydropyranthren, das nach Formel IX als Dibenzylenderivat des nach Weitzenböck[2]) formulierten Pyrens betrachtet werden kann.

Das *braunrote* Di-p-brombenzoyl-Derivat der blauen Küpe (entsprechend Formel VIII) geht mit methylalkoholischen Kali kochend verseift mit blauer Farbe in Lösung (Rückbildung der blauen Küpe), das *gelbe* Di-p-brombenzoyl-Derivat der grünen Küpe (entsprechend Formel IX) mit grüner Farbe (Rückbildung der grünen Küpe), die beim Schütteln mit Luft über blaustichiges Rot in blau übergeht. In *alkoholischem* Kali, dessen reduzierende Wirkung der Luftoxydation entgegenarbeitet, läßt sich somit der Weg der Reduktion vom *amphi*-Isopyranthron über die blaue zur grünen Küpe rückwärts durchschreiten, was in *wäßrigem* Kali nur mit Überspringung der blauen Küpe gelingt (siehe oben).

Durch Erhitzen für sich auf 180—210° oder mit siedendem Nitrobenzol wird das gelbe Di-p-brombenzoyl-*amphi*-dioxy-dihydropyranthren zu dem braunroten Di-p-brombenzoyl-*amphi*-dioxy-pyranthren dehydriert.[3])

Es erschien uns als ein verlockendes Ziel, die gedankliche Brücke zwischen Pyranthron (IV) und *amphi*-Isopyranthron (V) durch das Experiment zu ergänzen. Als gegebenes Verbindungs-

---

[1]) Unausgeglichene (freie) Valenzen würden auf das Vorhandensein von 2 dreiwertigen Kohlenstoffatomen hinweisen.

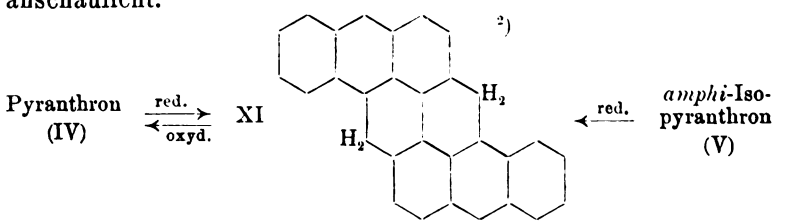
[2]) M. 34, 195 (1913).

[3]) Die Beobachtungen über die Küpen des *amphi*-Isopyranthrons und die entsprechenden Brombenzoyl-Derivate legen die Vermutung nahe, daß auch die kalt und heiß bereiteten Pyranthronküpen und die Brombenzoyl-Derivate aus beiden entgegen meiner früheren Annahme (B. 44, 1448 [1911]) im Reduktionsgrade verschieden sind. Versuche zur Aufklärung dieser Verhältnisse sind in Vorbereitung.

Digitized by Google

glied erscheint hier die sauerstofffreie Muttersubstanz der beiden Farbstoffe, das „Pyranthren" (Dihydro-pyranthren nach Fußnote 1, S. 168), zu dem der Weg vom Pyranthron aus durch Jodwasserstoffreduktion schon gebahnt ist.[1]) Es fehlte also nur noch das Teilstück von der Seite des *amphi*-Isopyranthrons. Es ist ohne Schwierigkeit gelungen, auch diesen Übergang durch Jodwasserstoff zu bewerkstelligen.

Aus der leichteren Oxydierbarkeit des Anthracens verglichen mit Naphthalin durfte weiterhin geschlossen werden, daß im Dihydropyranthren (XI) die zwei Anthracenkerne der Aufnahme von Sauerstoff leichter zugänglich sein würden als der *meso*-ständige Hydronaphthalinkern, das Dihydropyranthren sich also durch Oxydation in Pyranthron, aber nicht in *amphi*-Isopyranthron zurückverwandeln lassen werde. Schon bei der erstmaligen Beschreibung des Dihydropyranthrens (als „Pyranthren") ist die Vermutung ausgesprochen worden, daß der Übergang der violettblauen Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure beim Erwärmen in reines Blau bedingt sei durch die Rückoxydation zu Pyranthron. Diese Vermutung wurde jetzt durch den Versuch einwandfrei bestätigt. Dihydropyranthren kann durch Chromsäure in Eisessig in Pyranthron zurückverwandelt werden. Die Übergänge werden durch die folgenden Symbole veranschaulicht.



[2])

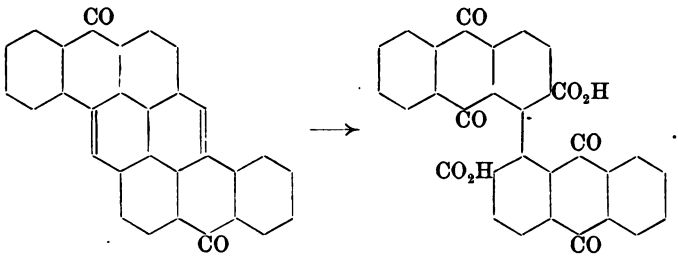
Wird bei der Oxydation des Dihydropyranthrens zu Pyranthron die Chromsäure im Überschuß angewandt, dann geht die Oxydation am Pyranthron weiter, so daß dieses durch Aufspaltung der zwischen den Anthrachinonkernen liegenden beiden Kerne zur 1,1'-Bianthrachinonyl-2,2'-dicarbonsäure abgebaut wird:

---

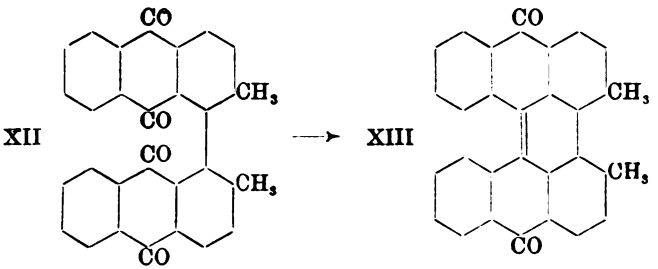
[1]) Scholl, B. 43, 352 (1910).

[2]) Die Stellung der 2 Dihydro-Wasserstoffatome ist einigermaßen willkürlich angenommen. Sie könnten sich auch in den Anthracenkernen befinden wie im *amphi*-Dioxy-dihydropyranthren (IX).

Digitized by Google


CO
CO
CO

bianthron (XIII) überzeugt zu haben, daß auch 2,2′-disubstituierte 1,1′-Bianthrachinonyle wie 1,1′-Bianthrachinonyl selbst nach diesem Verfahren zu *meso*-Benzbianthronen reduzierbar sind.



Dimethyl-bianthrachinonyl. Dimethyl-*meso*-benzbianthron.

2,2′-Dimethyl-*meso*-benzbianthron löst sich in konz. Schwefelsäure *blau* im Gegensatze zur nichtmethylierten Verbindung, die sich *grün* löst.[1]) Die Methyle wirken also hier wie beim 4,4′-Dimethyl-*meso*-benzbianthron[2]) (violett löslich) wie auch sonst bisweilen *hypsochrom*.

Die weitere Reduktion der so erhaltenen *meso-Benzbianthron-2,2′-dicarbonsäure* (XIV) zu der mit der 1,1′-Bianthryl-2,2′-dicarbonsäure (VII) isomeren Hydro-*meso*-benzbianthryl-2,2′-dicarbonsäure (XV) mittels Zinkstaub und Ammoniak ist nicht gelungen. Dieses hypothetische Produkt ist offenbar, wie nach früheren Erfahrungen mit dieser Körperklasse[3]) zu erwarten war, von so geringer Beständigkeit, daß die Reduktion nicht über die grüne Dihydroküpe der *meso*-Benzbianthron-dicarbonsäure hinausgeht, die sich nach Ausschalten des Reduktionsmittels sofort wieder dehydriert.

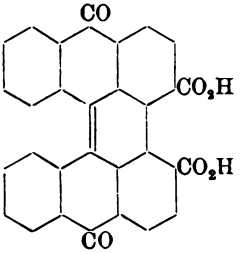
Die schmutziggrüne Lösungsfarbe der *meso*-Benzbianthron-dicarbonsäure (XIV) ist im Dunkeln beständig, geht aber am Lichte alsbald in ein braunstichiges Rot über. Eine besonders schöne Erscheinung bietet der entsprechende photochemische Übergang bei dem vorhin erwähnten Dimethyl-*meso*-benzbianthron (XIII) von *Blau* in *Fuchsinrot* mit braunroter Fluoreszenz. Die *meso*-Benzbianthrone gehen bei dieser photochemischen Reaktion, wie aus den Arbeiten von Hans Meyer, Bondy und

[1]) Scholl, Mansfeld, B. 43, 1742 (1910).
[2]) Ullmann, Minajeff, B. 45, 689 (1912).
[3]) Siehe Scholl, B. 52, 1880 (1919).

Digitized by Google

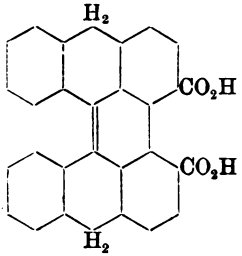
Eckert[1]) geschlossen werden muß, über in *meso*-Naphthobianthron bzw. die entsprechenden Abkömmlinge dieser von Scholl und Mansfeld[2]) aufgefundenen Verbindung. Dieser unter Verlust zweier aromatisch gebundener Wasserstoffatome sich vollziehende Übergang tritt bei der *meso*-Benzbianthron-dicarbonsäure mit solcher Leichtigkeit ein, daß schon Kochen mit nicht zu verdünnter Natronlauge genügt, um sie in *meso*-Naphthobianthrondicarbonsäure (XVI) überzuführen.

XIV



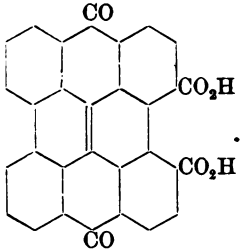
meso-Benzbianthrondicarbonsäure.

XV



Hydro-*meso*-benzbianthryldicarbonsäure.

XVI



meso-Naphthobianthrondicarbonsäure.

Versuche.

1, 1'-Bianthrachinonyl-2, 2'-dicarbonsäure.

1. Aus 2,2'-Dimethyl-1,1'-bianthrachinonyl mit Chromsäure.

Nach vergeblichen Versuchen, das Dimethyl-bianthrachinonyl mit verdünnter Salpetersäure bei erhöhter Temperatur oder mit frisch gefälltem Braunstein und konzentrierter Schwefelsäure in der gewünschten Weise zu oxydieren, haben wir uns des alten Schollschen Verfahrens[3]) mit wenig abgeänderten Bedingungen — Vermehrung des Eisessigs und der Chromsäure — bedient und

---

[1]) M. **33**, 1447 (1912).

[2]) B. **43**, 1745 (1910).

[3]) Scholl, B. **40**, 1698 (1907). Über die Darstellung aus 1-Jod-anthrachinon-2-carbonsäure siehe Scholl, M. **34**, 1024 (1913). Nach einer brieflichen Mitteilung der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik ist die Säure dort von Dr. H. Isler † auch aus symm. ω, ω'-Tetrachlor-2, 2'-dimethyl-1, 1'-bianthrachinonyl mit konz. Schwefelsäure und folgender Oxydation erhalten worden. Siehe dazu 1, 1'-Bianthrachinonyl-2, 2'-dialdehyd D. R. P. 238980 (B. A S. F.) (C. 1911, II, 1287).

Digitized by Google

kochten 1 Tl. (3 g) Dimethyl-bianthrachinonyl (durch Umkrystallisieren aus Eisessig, dann aus einem Chloroform-Alkoholgemisch 1:15 gereinigt) mit 60 Tln. Eisessig und 1 Tl. wasserfreiem Chromsäureanhydrid $^3/_4$—1 Stunde, filtrierten heiß vom unveränderten Dimethylbianthrachinonyl — die Carbonsäure befindet sich ganz im Filtrate —, dampften das Filtrat auf etwa $^1/_6$ seines Volumens ein, versetzten zur Ausscheidung der Dicarbonsäure mit der 10fachen Menge Wasser, filtrierten kalt und kochten den Filterrückstand nach dem Waschen mit heißem Wasser mit verdünntem Ammoniak aus. Die Menge der aus den ammoniakalischen Filtraten gefällten Dicarbonsäure beträgt etwa 20 Proz. der Theorie, das ist das Doppelte der früher erhaltenen Menge. Zur Reinigung löst man die Carbonsäure in $^1/_2$prozentiger Natronlauge, versetzt die klare, heiße alkalische Lösung mit soviel 25-prozentiger Lauge, daß das in konzentrierter Lauge unlösliche Natriumsalz sich in der Siedehitze eben auszuscheiden beginnt, und läßt langsam erkalten. Das Natriumsalz scheidet sich dabei in gelben, nach dem Grundriß einer Spindel geformten Blättchen ab. Man löst das durch Absaugen auf dem Filter gesammelte, nicht ausgewaschene Salz in Wasser, fällt mit Salzsäure und krystallisiert die Dicarbonsäure aus Nitrobenzol. Die Ausbeute ist etwa doppelt so groß wie nach dem früheren Verfahren. Schmelzp. 355—355,5° (die frühere Angabe von 334 bis 337°[1]) bezog sich auf unreine Substanz). Aus Alkohol weidenblattförmige (lanzettförmige), vielfach an den Spitzen zusammengewachsene Krystalle, die beim Trocknen verwittern.

2. Aus Pyranthron.

Man erhitzt 1 Tl. (2,5 g) Pyranthron mit 50 Tln. Eisessig und 1 Teil Chromsäureanhydrid $^1/_2$ Stunde und nach Zusatz von weiterem $^1/_2$ Tl. Chromsäureanhydrid in 8 Tln. Eisessig nochmals $^1/_2$ Stunde unter Rückfluß zum Sieden, filtriert bei etwa 70° von unverändertem Pyranthron und Zwischenprodukten der Oxydation und verarbeitet das grüne Filtrat wie unter 1. angegeben. Die rohe Dicarbonsäure ist von gelb- bis gelbroter Farbe. Ausbeute 22—25 Proz. vom Gewicht des Pyranthrons, dessen unverbrauchter Teil von neuem der Oxydation unterworfen werden kann.

[1]) Scholl, B. 40, 1699 (1907).

Digitized by Google

Die so gewonnene Dicarbonsäure zeigt aus Alkohol und Nitrobenzol dieselben Formen wie die Säure aus Dimethylbianthrachinonyl. Aus Eisessig erhielten wir längliche, zweispitzige, in der Form einer langgestreckten Spindel ähnliche, gelbe Krystalle.

0,1001 g Subst.: 0,2625 g CO_2, 0,0260 g H_2O.

$C_{30}H_{14}O_8$ (502,26) Ber. C 71,70 H 2,81
Gef. „ 71,54 „ 2,91.

1, 1'-Bianthryl-2, 2'-dicarbonsäure (VII).

Man kocht 1 Tl. (3 g) 1, 1'-Bianthrachinonyl-2, 2'-dicarbonsäure in 30 Tln. konz. Ammoniak — wir verwendeten 24-prozentiges Ammoniak — nach Verdrängen der Luft durch Stickstoff unter allmählichem Zusatz von $2^1/_3$ Tln. Zinkstaub $^1/_2$—1 Stunde unter häufigem Umschütteln am Rückflußkühler. Die Lösungsfarbe geht von Rotbraun über Dunkelbraun in Gelb über. Die Reduktion ist beendet, wenn die gelbe Farbe sich nicht mehr verändert und eine Probe der Lösung, mit Luft geschüttelt, oder mit alkalischem Hydrosulfit erwärmt, nicht merklich nachdunkelt. Man saugt vom Zinkstaub ab und fällt die Dicarbonsäure mit Salzsäure als hellgelben, voluminösen Niederschlag. Ausbeute über 90 Proz. der Theorie. Für die Analyse wurde die Dicarbonsäure durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Eisessig gereinigt.

0,1043 g Subst.: 0,3123 g CO_2, 0,0392 g H_2O. — 0,0593 g Subst. 0,1779 g CO_2, 0,0219 g H_2O.

$C_{30}H_{18}O_4$ (442,29) Ber. C 81,43 H 4,10
Gef. „ 81,69, 81,84 „ 4,21, 4,13.

1, 1'-Bianthryl-2, 2'-dicarbonsäure ist so gut wie unlöslich in Benzol und Chloroform. Aus Alkohol und Eisessig krystallisiert sie in grünstichig hellgelben Nadeln, aus Nitrobenzol in eigenartigen rhomboedrischen Blättchen derselben Farbe mit abgerundeten stumpfwinkeligen Ecken. Die Lösungsfarbe in kalter konz. Schwefelsäure ist gelbstichig grün, geht im Verlaufe von etwa 2 Tagen in Grauschwarz, bei etwa 70—75° in Dunkelviolett über, wahrscheinlich unter teilweiser Bildung von *amphi*-Isopyranthron (V). Bei langsamem Erhitzen bräunt sich die Dicarbonsäure bei etwa 183° unter Sinterung und Gasentwicklung, wird bei höherer Temperatur dunkelbraun und schmilzt unscharf bei etwa 273—275° (unkorr.). Bei raschem Erhitzen schmilzt

Digitized by Google

sie bei etwa 298°. Gleichzeitig bildet sich unter Wasserverlust in kleiner Menge das unten beschriebene *amphi*-Isopyranthron. Die Säure ist in alkalischer Lösung ganz beständig und wird bei mehrstündigem Durchleiten von Luft durch ihre siedende Lösung in verdünnter Natronlauge nicht verändert.

1,1'-Bianthryl-2,2'-dicarbonsäure ist der erste Vertreter der 1,1'-Bianthryle, deren Muttersubstanz das 1,1'-Bianthryl selbst nach diesem Verfahren noch nicht erhalten werden konnte.[1])

1,1'-Bianthryl-2,2'-dicarbonsäurechlorid.

Die Darstellung erfolgt glatt nach dem Verfahren von Hans Meyer[2]) aus der Dicarbonsäure und Thionylchlorid und ist nach 5—10 Minuten beendet. Aus verdunstendem Benzol in derben braungelben Krystallen. Beginnt sich bei 215° unter Gasentwicklung zu zersetzen.

0,1984 g Subst.: 0,1188 g AgCl.
$C_{30}H_{16}O_2Cl_2$ (479,2) Ber. Cl 14,80 Gef. Cl 14,81.

1,1'-Bianthryl-2,2'-dicarbonsäurediäthylester.

Aus dem feingepulverten Säurechlorid durch 3—4stündiges Kochen mit der 20fachen Menge von wasserfreiem Alkohol. Krystallisiert beim Erkalten in feinen citronengelben Nadeln. Sintert, durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt, bei 187° und schmilzt unter Zersetzung bei 201—203° (unkorr.)

0,0945 g Subst.: 0,2831 g CO_2, 0,0456 g H_2O.
$C_{34}H_{26}O_4$ (498,38) Ber. C 81,90 H 5,26
Gef. „ 81,73 „ 5,40.

1,1'-Bianthryl-2,2'-dicarbonsäureamid.

Durch Versetzen der bei 1stündigem Kochen von 1 Tl. (0,3 g) Dicarbonsäure und 3 Tln. Phosphorpentachlorid mit 20 Tln. getrocknetem Benzol erhaltenen braunen Lösung mit 6 Raumteilen von gesättigtem alkoholischem Ammoniak und halbstündiges Stehenlassen bei gewöhnlicher Temperatur, wobei sich das Amid in gelblichweißen Flocken abscheidet. Krystallisiert aus Eisessig in fast farblosen dünnen Nadeln.

0,1654 g Subst.: 8,36 ccm Stickstoff (12°, 751,6 mm).
$C_{30}H_{20}O_2N_2$ (440,33) Ber. N 6,36 Gef. N 5,99.

---

[1]) Vgl. Scholl, B. 52, 1830 (1919).

[2]) M. 22, 109, 415, 777 (1901); Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen. 3. Aufl. (1916), S. 555.

Digitized by Google

amphi-Isopyranthron (V).

1,1'-Bianthryl-2,2'-dicarbonsäure wird durch konz. Schwefelsäure außerordentlich leicht sulfuriert. Durch Erhitzen für sich bis zum Schmelzen (etwa 275°) oder Verschmelzen mit Chlorzink bei 180—210° läßt sie sich zu *amphi*-Isopyranthron kondensieren, aber nicht ohne Bildung erheblicher Mengen von Nebenprodukten.[1]) Glatt verläuft dagegen die Kondensation mit Phosphorpentoxyd oder über das Säurechlorid mit Aluminiumchlorid wie beim Anthanthron.[2])

a) Mit Phosphorpentoxyd. 0,3 g 1,1'-Bianthryl-2,2'-dicarbonsäure wurden mit 0,1 g Phosphorpentoxyd innig zerrieben im Reagenzrohr 5—7 Minuten bei 180—190° (Temp. des Bades) gerührt.[3]) Die dunkelblaue Schmelze wurde mit Wasser aufgenommen, die Flüssigkeit schwach alkalisch gemacht, aufgekocht und filtriert. Ausbeute 90 Proz.

b) Über das Säurechlorid mit Aluminiumchlorid. Man erhitzt 1 g 1,1'-Bianthryl-2,2'-dicarbonsäure in 20 ccm reinem getrocknetem Nitrobenzol mit 1,2 g Phosphorpentachlorid 1 Stunde unter häufigem Schütteln auf 80°, versetzt die erkaltete braune Lösung im Laufe einer Stunde mit 0,6 g (2 Mol.) frischem Aluminiumchlorid, läßt eine weitere Stunde bei Zimmertemperatur stehen, gießt auf Eis, verjagt das Nitrobenzol mit Wasserdampf und kocht den festen Rückstand mit $^1/_2$prozentiger Natronlauge aus. Ausbeute 92 Proz.

Das rohe *amphi*-Isopyranthron reinigt man durch Umkrystallisieren aus Nitrobenzol und erhält es dabei in dunkel-

---

[1]) Nach einer brieflichen Mitteilung der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik ist *amphi*-Isopyranthron von Dr. H. Isler † schon 1913 aus Bianthryldicarbonsäure mit Phosphoroxychlorid erhalten worden.

[2]) B. A. S. F., B. 47, 1729 (1914).

[3]) Phosphorpentoxyd eignet sich auch für die Kondensation von o-Benzoylbenzoesäure zu Anthrachinon vortrefflich, wenn man die Mischung (20 g o-Benzoylbenzoesäure, 40 g Phosphorpentoxyd) nicht wie Behr und van Dorp, B. 7, 578 (1874), auf 200°, sondern, wie der eine von uns mit E. Schwinger festgestellt hat — zweckmäßig nach Zusatz von Quarzsand oder Schmiergelpulver (160 g) —, 6 Stunden auf 140° erhitzt. Nach dem Ausziehen der Schmelze mit verdünnter Natronlauge erhält man entweder durch Ausküpen des Rückstandes mit alkalischem Hydrosulfit oder nach vorherigem Trocknen, durch Destillation reines Antrachinon in einer Ausbeute von etwa 75 Proz. der Theorie.

Digitized by Google

grauvioletten, metallisch glänzenden, vielfach wimperartig gekrümmten feinen Nadeln.

0,0836 g Subst.: 0,2711 g CO_2, 0,0266 g H_2O. — 0,0994 g Subst.: 0,3227 g CO_2, 0,0322 g H_2O.

$C_{30}H_{14}O_2$ (406,26) Ber. C 88,65 H 3,47
Gef. „ 88.47, 88,57 „ 3,56, 3,62.

Amphi-Isopyranthron ist bei 360° noch nicht geschmolzen. Bei höherer Temperatur sublimiert es unter teilweiser Zersetzung. Es löst sich nur in den höher siedenden organischen Mitteln, z. B. Xylol, Nitrobenzol, Anilin, Chinolin, fuchsinrot. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rotviolett und wird mit wenig Wasser schmutzig grün. Angaben über sein Verhalten gegen Jodwasserstoff und schweflige Säure, gegen Guajakharz und Hämatoxylin, gegen Phenylhydrazin und Zinnchlorür finden sich im theoretischen Teile.

Über die Dihydro- und Tetrahydro-küpe des amphi-Isopyranthrons.

amphi-Isopyranthron gibt mit alkalischem Hydrosulfit bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temperatur eine *blaue*, bei 80—90° eine *grüne* Küpe, welche beide die pflanzliche Faser lebhaft anfärben. An der Luft werden die Färbungen grauviolett (fliederfarben). Die *blaue* Küpe enthält *amphi*-Dioxypyranthren (VIII), das durch Essigsäure als gelbbrauner Niederschlag gefällt wird, die *grüne* Küpe enthält ein *amphi*-Dioxydihydropyranthren (Formel IX) und scheidet dieses auf Zusatz von Essigsäure als rotbraunen Niederschlag aus. Die beiden Küpensäuren wurden durch die *p-Brombenzoylderivate* charakterisiert.

O-Di-p-brombenzoyl-*amphi*-dioxy-pyranthren
(entsprechend Formel VIII).

0,4 g aus konz. Schwefelsäure durch Wasser amorph gefälltes *amphi*-Isopyranthron wurden mit 25 ccm 25prozentiger Natronlauge, 90 g Wasser und 1,6 g wasserfreiem Natriumhydrosulfit im wasserstoffgefüllten Kolben durch 4stündiges Erwärmen auf 30—35° verküpt und die blaue Küpe entprechend den Angaben für die Darstellung des p-Brombenzoylderivates aus der Pyranthronküpe[1]) mit ätherischem p-Brombenzoylchlorid behandelt. Das ausgeschiedene braunrote Brombenzoylderivat wurde von anhaftendem *amphi*-Isopyranthron durch kurzes Ausküpen

[1]) Scholl, B. **43**, 351 (1910).

Digitized by Google

mit warmem alkalischen Hydrosulfit befreit, dann getrocknet und aus siedendem Nitrobenzol umkrystallisiert. Metallisch glänzende kupferrote Nadeln.

0,1481 g Subst.: 0,0713 g AgBr.

$C_{44}H_{22}O_4Br_2$ (774,24) Ber. Br 20,65 Gef. Br 20,49.

Die Verbindung ist an sich unlöslich in kalter konz. Schwefelsäure, geht aber beim Verweilen darin durch Rückbildung von *amphi*-Isopyranthron allmählich mit violetter Farbe in Lösung. Mit 30-prozentigem methylalkoholischem Kali kochend verseift, löst sie sich mit der blauen Farbe der Dihydroküpe.

O-Di-p-brombenzoyl-*amphi*-dioxy-dihydropyranthren (entsprechend Formel IX).

amphi-Isopyranthron wurde mit alkalischem Hydrosulfit wie in dem vorangehenden Versuche, aber durch 1stündiges Erhitzen bei 80—90° verküpt, und die grüne Küpe in gleicher Weise wie die blaue brombenzoyliert. Das Di-p-brombenzoyl-*amphi*-dioxy-dihydropyranthren scheidet sich als gelbes Pulver aus, kann aber nicht durch Umkrystallisieren gereinigt werden, weil es in den tiefer siedenden Mitteln unlöslich ist, in den höher siedenden aber, gleichwie durch trockenes Erhitzen auf 180 bis 210°, zum braunroten Di-p-brombenzoyl-*amphi*-dioxy-pyranthren (entsprechend Formel VIII) dehydriert wird. Daß es ein Derivat der in der grünen Küpe enthaltenen Säure ist, wird dadurch bewiesen, daß es mit 30prozentigem methylalkoholischem Kali kochend verseift, wieder mit der Farbe der *grünen* Küpe in Lösung geht. Beim Schütteln mit Luft und weiterem Erhitzen wird die grüne Lösung blau, ein Übergang, der an der *wäßrigen* grünen Hydrosulfitküpe des *amphi*-Isopyranthrons nicht zu beobachten ist. Diese scheidet vielmehr mit Luft unmittelbar den Farbstoff aus.

Durch kurzes Erhitzen für sich auf 180—210° oder mit hochsiedenden Lösungsmitteln, wie Nitrobenzol, wird das gelbe Di-p-brombenzoyl-dioxy-dihydropyranthren zu dem braunroten Di-p-brombenzoyl-dioxy-pyranthren dehydriert. Aus Nitrobenzol krystallisierten die für letzteres charakteristischen kupferroten bronzeglänzenden Nadeln, die mit 30-prozentigem methylalkoholischen Kali kochend verseift, nun auch mit *blauer* Farbe in

Digitized by Google

Lösung gingen. Auch der Bromgehalt stimmte mit dem des Di-p-brombenzoyl-dioxy-pyranthrens überein.

0,1049 g Subst.: 0,0512 g AgBr.
$C_{44}H_{22}O_4Br_2$ (774,24) Ber. Br 20,65 Gef. Br 20.77.

Umwandlung des amphi-Isopyranthrons über Dihydro-pyranthren (Formel IX) *in Pyranthron* (Formel IV).

Dihydro-pyranthren („Pyranthren")[1]) aus *amphi*-Isopyranthron.

amphi-Isopyranthron (0,15 g) wird durch 8stündiges Erhitzen mit frisch destillierter Jodwasserstoffsäure (1,2 g vom Siedepunkt 127°) und trockenem roten Phosphor (0,03 g) im Bombenrohr auf 180° in Dihydro-pyranthren verwandelt. Nach Verdünnen des Rohrinhalts mit Wasser und Reduktion des freien Jods durch wäßrige schweflige Säure wurde filtriert und der dunkle Rückstand durch Krystallisieren aus Xylol gereinigt. Dunkelgelbe bis braune lange, stäbchenförmige Prismen derselben eigenartigen Form wie ein nach Scholl[2]) aus Pyranthron dargestelltes Dihydropyranthren, auch in den sonstigen Eigenschaften diesem vollkommen gleich.

Pyranthron aus Dihydro-pyranthren.[3])

Diese bei der erstmaligen Darstellung des Dihydro-pyranthrens aus Pyranthron (a. a. O.) seinerzeit nicht bewerkstelligte Umwandlung läßt sich in der Weise durchführen — wir haben die Reaktion sowohl mit einem aus *amphi*-Isopyranthron als auch aus Pyranthron erhaltenen Dihydropyranthren ausgeführt —, daß man feingepulvertes Dihydro-pyranthren (0,15 g) mit Chromsäureanhydrid (0,17 g, Theorie 0,106 g) in Eisessig (10 g) am Rückflußkühler kocht, bis die Lösung rein grün geworden ist, was nach etwa 20 Minuten der Fall. Das durch Wasser gefällte und mit heißem Wasser gewaschene Oxydationsprodukt wurde mit $^1/_2$-prozentiger Natronlauge, dann mit Xylol (zur Entfernung nicht oxydierten Dihydro-pyranthrens) ausgekocht und durch Umkrystallisieren aus Nitrobenzol gereinigt. Das so erhaltene Pyranthron stimmte nach Krystallform und sonstigen

[1]) Vgl. Fußnote 1 S. 168.
[2]) B. 43, 352 (1910).
[3]) Vgl. Fußnote 1 S. 168.

Digitized by Google

Eigenschaften, insbesondere in der purpurroten Hydrosulfitküpe und den daraus erhaltenen Anfärbungen, mit einem aus Dimethylbianthrachinonyl erhaltenen Präparate[1]) vollkommen überein.

2,2′-Dimethyl-*meso*-benzbianthron[2]) (XIII) aus 2,2′-Dimethyl-1,1′-bianthrachinonyl (XII).

Man versetzt die rotbraune Lösung von 3 g 2,2′-Dimethyl-1,1′-bianthrachinonyl in 90 g konz. Schwefelsäure mit 3 g Kupferpulver und turbiniert 20 Minuten bei 40—50°. Die Aufarbeitung der grün gewordenen Lösung erfolgt wie beim Benzbianthron. Aus Xylol gelbbraune mikroskopische Prismen mit beiderseitig aufgesetzten Pyramiden. Zersetzt sich oberhalb 300°.

0,0875 g Subst.: 0,2804 g CO_2, 0,0359 g H_2O.

$C_{30}H_{18}O_2$ (410,29) Ber. C 87,78 H 4,42
Gef. „ 87,42 „ 4,59.

Die Verbindung löst sich in Xylol und Nitrobenzol gelb mit grüner Fluorescenz. Die Lösungsfarbe der *reinen* Verbindung in konz. Schwefelsäure ist blau und verändert sich im Dunkeln weder im Laufe von 4mal 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur, noch im Laufe von $^1/_2$ Stunde bei 135°. Im hellen Tageslichte geht sie aber alsbald in Fuchsinrot mit braunroter Fluorescenz über, offenbar unter Bildung von *2,2′-Dimethyl-mesonaphthobianthron.*[3]) 2,2′-Dimethyl-*meso*-benzbianthron gibt (am besten amorph gefällt) mit alkalischem Hydrosulfit wie die nicht methylierte Verbindung eine grüne Küpe, und aus dieser (am besten bei *kalter* Ausfärbung) gelbe Färbungen auf ungebeizter Pflanzenfaser.

meso-Benzbianthron-2,2′-dicarbonsäure (XIV) aus 1,1′-Bianthrachinonyl-2,2′-dicarbonsäure (VI).

Wir turbinierten 0,5 g 1,1′-Bianthrachinonyl-2,2′-dicarbonsäure in 17 g konz. Schwefelsäure mit 0,5 g Kupferpulver 15 Minuten bei 50—57°, gossen die grün gewordene Flüssigkeit auf Eis und trennten den Niederschlag vom Kupfer auch hier mit siedendem Xylol (dem etwas Tierkohle zugesetzt war), da

[1]) B. **43**, 350 (1910).

[2]) Die Verbindung wurde, wie ich nachträglich feststelle, qualitativ schon von Ullmann und Bincer nachgewiesen, C. 1916, I, 981.

[3]) Vgl. hierzu die in Eisessig, konz. Schwefelsäure und anderen Mitteln nach Hans Meyer, Bondy und Eckert, M. **33**, 1447 (1912), verlaufende Photooxydation des Bianthrons zu dem von Scholl und Mansfeld, B. **43**, 1745 (1910), aufgefundenen *meso*-Naphthobianthron.

Digitized by Google

sich die neue Dicarbonsäure gegenüber Lauge als veränderlich erwies. Die sich bei starkem Einengen der grün fluorescierenden Xylollösung ausscheidende dunkel orangegelbe *meso*-Benzbianthron-2,2′-dicarbonsäure zeigte ein sehr geringes Krystallisationsvermögen und konnte nicht in reiner Form erhalten werden.

Die schmutziggrüne Lösungsfarbe der Dicarbonsäure in konz. Schwefelsäure verändert sich *im Dunkeln* nicht. *Im Lichte* geht sie alsbald in braunstichiges Rot über, offenbar unter Photooxydation (vgl. das vorhergehende Kapitel) zur *meso-Naphthobianthron-2,2′-dicarbonsäure* (XVI). Derselbe Farbenumschlag tritt ein bei Zusatz von wenig Kaliumbichromat.

Auch beim Erhitzen mit nicht zu verdünnter Natronlauge scheint sich dieser Oxydationsvorgang abzuspielen, denn beim Versuche, die *meso*-Benzbianthron-dicarbonsäure gleich der 1,1′-Bianthrachinonyl-2,2′-dicarbonsäure (vgl. das erste Kapitel des Versuchsteiles) durch Umkrystallisieren des Natriumsalzes aus mäßig konz. heißer Lauge zu reinigen, erhält man eine Säure von den Eigenschaften der *meso*-Naphthobianthron-dicarbonsäure, die sich nicht mehr grün, sondern braunstichig rot in konz. Schwefelsäure löst. Die braune *ammoniakalische* Lösung der *meso*-Benzbianthron-dicarbonsäure wird dagegen auch bei längerem Kochen nicht verändert.

meso-Benzbianthron-dicarbonsäure gibt mit Hydrosulfit nur bei Gegenwart von *ganz verdünnter* bzw. von *kalter* Natronlauge die für diese Klasse von Verbindungen charakteristische grüne Hydrosulfitküpe, beim Erwärmen wird die Lösung rasch gelb bis gelbbraun, indem offenbar selbst bei Gegenwart von Hydrosulfit wiederum unter Verlust zweier Wasserstoffe und Ringbildung *meso*-Naphthobianthron-dicarbonsäure entsteht.

Kocht man *meso*-Benzbianthron-dicarbonsäure mit Ammoniak und Zinkstaub unter den Bedingungen des Übergangs der 1,1′-Bianthrachinonyl-2,2′-dicarbonsäure in 1,1′-Bianthryl-2,2′-dicarbonsäure, so gelangt man nicht über das auch in der grünen Hydrosulfitküpe enthaltene Reduktionsprodukt hinaus. Beim Abfiltrieren vom Zinkstaub nahm die grüne Lösung fast sofort wieder die braune Lösungsfarbe der nichtreduzierten Säure an. Auch zeigte das durch Ansäuern der braunen Lösung erhaltene Produkt die charakteristischen Eigenschaften der *meso*-Benzbianthron-dicarbonsäure.

Digitized by Google

Beiträge zur Kenntnis der Komplexverbindungen des Cobalts mit Dimethylglyoxim;

von *F. Feigl* und *H. Rubinstein*.

[Aus dem Wiener II. chemischen Universitäts-Institut.]

(Eingelaufen am 12. Mai 1923.)

Wie Tschugaeff[1]) zuerst feststellte, geben Nickelsalze mit α-syn-Dioximen gefärbte Komplexverbindungen, die nach Ley und Werner zur Klasse der inneren Metallkomplexsalze gehören. Dieselbe ist dadurch ausgezeichnet, daß am Metall als Zentralatom 2 Atome eines Moleküls mit je einer Haupt- und einer Nebenvalenz gebunden sind. Durch diese Art der Bindung sind die Valenzbeträge in höherem Maße als sonst abgesättigt, was sich durch bathochrome Effekte, sowie stets durch eine geringe elektrolytische Dissoziation, häufig auch durch eine außerordentliche Schwerlöslichkeit zu erkennen gibt. Der empfindliche Nachweis und die quantitative Bestimmung des Ni-Ions ist nach Tschugaeff durch das hochrote Ni-Dimethylglyoxim möglich geworden. Ist neben Ni-Ion in einer mit Dimethylglyoxim behandelten Lösung auch Co-Ion zugegen, so ist nach Filtration die Lösung dunkelbraun gefärbt und enthält das gesamte Co. Tschugaeff[2]) vermutete in dieser braunen Lösung eine Cobaltodioximin-Verbindung, ohne jedoch daraus einen bestimmten Körper isolieren zu können. Dies erscheint um so merkwürdiger, als einerseits bei Co und Ni als zwei so nahe verwandten Elementen analog gebaute Komplexverbindungen zu erwarten gewesen wären, andererseits Tschugaeff auf präparativem Wege eine große Zahl von Cobaltdimethylglyoximkomplexen hergestellt hat, die sich jedoch durchwegs vom dreiwertigen Cobalt ableiten[3]), obwohl dieses Element bekanntlich auch in der zweiwertigen Form Komplexverbindungen liefern kann. Nachstehende Untersuchungen be-

[1]) Z. anorg. Ch. **46**, 145 (1905).
[2]) a. a. O.
[3]) B. **39**, 2692 (1906).

Digitized by Google

zwecken die Feststellung jener Cobaltverbindung, welche die braune Färbung hervorruft, sowie die Bestimmung der Wertigkeit von Cobalt in derselben.

Versetzt man eine nickelfreie Cobaltsalzlösung ($Co(NO_3)_2$, $COCl_2$) mit einer alkoholischen Lösung von Dimethylglyoxim, so entsteht eine Gelbbraunfärbung, die sich beim Kochen vertieft, wobei die anfänglich neutrale Reaktion der Lösung sauer wird. Aus der so entstandenen Lösung fällen Nickelsalze kein Nickeldimethylglyoxim mehr aus, ebenso erscheint das Co-Ion gegen NH_4OH (unter Eintritt einer Dunkelbraunfärbung), gegen NaOH (Rotbraunfärbung), sowie gegen $(NH_4)_2S$[1]) (Dunkelrotfärbung) maskiert. Alle diese Erscheinungen deuten auf die Entstehung eines Cobaltdimethylglyoximkomplexes hin. Außer den Beobachtungen von Tschugaeff liegt noch eine Feststellung von Brunck[2]) über die braune Komplexlösung vor, die besagt, daß sich aus der braunen ammoniakalischen Lösung öfters eine grüne amorphe Masse absetzt. Wir konnten anschließend an diese Beobachtung feststellen, daß ein amorpher grüner Niederschlag regelmäßig entsteht, wenn blaues, durch Fällung von Cobaltsalzen mit unterschüssigem NH_3 gebildetes Cobalthydroxyd mit alkoholischem Dimethylglyoxim zusammentrifft. Da beim Behandeln von Cobaltsalzen mit Dimethylglyoxim eine völlige Maskierung des Cobalts erst bei einem Überschuß von Dimethylglyoxim und in der Hitze eintritt, so kann, wenn diese beiden Bedingungen nicht erfüllt sind, unmaskiertes Cobalt mit NH_3 unter Bildung von blauem Hydroxyd und dieses mit unverbundenem Dimethylglyoxim bis zur grünen Verbindung reagieren. Dies dürfte voraussichtlich die Ursache der von Brunck gemachten Wahrnehmung sein. Die Reaktion des mit Ammoniak gefällten blauen $Co(OH)_2$ mit Dimethylglyoxim veranlaßte uns, das Verhalten des rosa gefärbten Hydroxyds zu untersuchen. Durch Umsetzung desselben mit Dimethylglyoxim wurde eine braune Verbindung erhalten, deren Analysenwerte annähernd auf eine dreiwertige Cobaltverbindung ($Co(OH)_3.2DH_2$)[3]) hinweisen. Mehr Aufschluß

[1]) K. Kraut, Z. Ang. 19, 1793 (1907).

[2]) Z. Ang. 20, 1844 (1908).

[3]) $DH_2 = \begin{matrix} CH_3—C=NOH \\ | \\ CH_3—C=NOH \end{matrix}$.

Digitized by Google

über das gestellte Problem ergaben Versuche, die unter ähnlichen Bedingungen durchgeführt wurden, wie sie bei der Nickelfällung mit Dimethylglyoxim in cobalthaltigen Lösungen vorliegen.

Bei der Umsetzung zwischen $CoCl_2$ und Dimethylglyoxim in stark alkoholischer Lösung bei Abwesenheit von NH_3 wurde ein grünes krystallinisches Salz von der Zusammensetzung $Co(DH_2)_2Cl_2$ erhalten. In dieser Verbindung ist das Cobalt zweiwertig und besitzt die Koordinationszahl 4, nachdem das Cl ionogen gebunden ist und 1 Mol Dimethylglyoxim 2 Koordinationsstellen besetzen dürfte. Zur gleichen Verbindung gelangten wir auch beim Arbeiten in acetoniger Lösung. Diese Verbindung zeigt beim Lösen in Wasser einen Farbumschlag nach braun, wobei die Reaktion der Flüssigkeit sauer wird. Ein Zusatz von starken Säuren bewirkt wieder eine Rückbildung der ursprünglich grünen Farbe. Diese Erscheinung spricht für eine Hydrolyse gemäß der Gleichung:

$$\text{I. } [Co(DH_2)_2]Cl_2 + HOH \rightleftharpoons \text{II. } [Co(DH_2)_2]^{OH}_{Cl} + HCl,$$

die zu einem Gleichgewicht führt. Die Richtigkeit dieser Annahme konnten wir beweisen durch die Herstellung eines grünen krystallinischen Bromids von der analogen Formel, sowie des entsprechenden Jodids, durch Behandlung der braunen Lösung des Hydrolysenproduktes des Chlorids mit konz. HBr bzw. HJ in alkoholischer Lösung, ferner durch Herstellung eines nach II. zusammengesetzten schwerlöslichen braungefärbten Hydrolysenproduktes bei Einwirkung von Wasser in der Hitze auf das Bromid. Wir beobachteten auch die Bildung eines schwerlöslichen Perbromids durch Einwirkung von Br auf die alkoholische Lösung des Bromids, sowie eines Perjodids durch Einwirkung von $HJ.J_2$ auf sämtliche vorerwähnte Verbindungen. Eine alkoholische Lösung von $Co(NO_3)_2$ verhält sich gegenüber Dimethylglyoxim ebenso wie die des $CoCl_2$.

Die Vorschrift für die Fällung des Ni mit Dimethylglyoxim erfordert einen nachträglichen Zusatz von NH_3, bis der Geruch desselben vorwaltet. Dieser Zusatz ist gedacht zur Neutralisation der bei der Umsetzung $Ni^{\cdot\cdot} + 2DH_2 = Ni(DH)_2 + 2H^{\cdot}$ frei werdenden Säure zwecks quantitativer Abscheidung des Ni. Nach Vorstehendem wäre aber auch eine Einwirkung des NH_3

Digitized by Google

auf die bereits gebildete Co-Komplexverbindung möglich, indem der Zusatz von NH_3 einerseits durch Neutralisation der Hydrolysensäure das Gleichgewicht verschieben, andererseits aber auch NH_3-Molekül als Neutralteil in den Komplex selbst eintreten könnte. Es gelang tatsächlich, durch Einwirkung von konz. NH_3 auf die alkoholische Lösung des Bromids (nach I.) zu einer gelben krystallinischen Verbindung zu gelangen, die kein rein basisches Produkt mehr ist, da sie mit Säuren nicht mehr das grüne normale Salz zurückbildet.

Die so erhaltene Verbindung hat die Formel III.

III. $\left[\begin{matrix} & NH_3 & \\ DH_2 & : Co : & DH_2 \\ & H_2O & \end{matrix}\right]\begin{matrix} OH \\ \\ Br \end{matrix}$ IV. $\left[\begin{matrix} & NH_3 & \\ DH_2 & : CO : & DH_2 \\ & NH_3 & \end{matrix}\right] Cl_2.$

Die Einwirkung des NH_3 besteht demnach sowohl in einer Hydrolyse als auch in der Erhöhung der Koordinationszahl des Cobalts von 4 auf 6 durch Eintritt je eines Moleküls NH_3 und H_2O. Dieser Befund erscheint um so bemerkenswerter, als Tschugaeff bei Gegenwart basischer Moleküle, wie NH_3, Pyridin und Anilin, stets dreiwertige Cobaltdimethylglyoximkomplexe erhielt, bei unseren Versuchen aber die Zweiwertigkeit des Cobalts bestehen bleibt.

Dies dürfte darauf zurückzuführen sein, daß in unserem Falle die Einwirkung basischer Komponenten auf bereits vorgebildeten zweiwertigen Cobaltkomplex stattfindet, während nach der Versuchsanordnung Tschugaeffs die Einwirkung des Dimethylglyoxims auf vorgebildete dreiwertige Cobaltaminkomplexe erfolgt. Die Zweiwertigkeit des Cobalts in Verbindung mit basischen Neutralteilen und Dimethylglyoxim konnten wir überdies beweisen durch die Synthese des Komplexsalzes IV bei Behandlung von $CoCl_2.2NH_3$ mit Dimethylglyoxim in acetoniger Lösung, während bei Behandlung von $CoCl_2.2NH_2OH$ unter gleichen Bedingungen durch Austritt von NH_2OH wieder $Co(DH_2)_2Cl_2$ entsteht.

Bis-dimethylglyoxim-Cobaltochlorid (1).

$^1/_{100}$ Mol (etwa 2,5 g) $CoCl_2.6H_2O$ wurde in möglichst wenig H_2O gelöst, mit $^1/_{100}$ Mol Dimethylglyoxim in 150 ccm Alkohol versetzt und die entstandene braune Lösung am Sandbad eingedampft. Hierbei trat allmählich ein Farbenumschlag

Digitized by Google

nach dunkelgrün ein und beim Erkalten fielen grüne Krystalle in reichlicher Menge aus. Diese wurden abgenutscht, aus Alkohol umkrystallisiert, mit Alkohol-Äther gewaschen und getrocknet zur Analyse gebracht.

Co-Bestimmung: durch vorsichtiges Veraschen, Glühen an der Luft und nachfolgendes Erhitzen im H_2-Strom zu metallischem Cobalt.

Cl-Bestimmung: nach Zerstörung des Komplexes mit verd. Salpetersäure im Becherglas, oder in alkoholischer Lösung mit wäßriger bzw. alkoholischer $AgNO_3$-Lösung als AgCl.

C, H, N-Bestimmung: durch Elementaranalyse.

Die Analysenwerte stimmen, wie nachstehende Gegenüberstellung zeigt, auf die Formel $CoCl_2.2DH_2$.

Ber.	Co	16,75	C	26,52	H	4,46	N	15,48	Cl	19,58
Gef.	„	16,79	„	26,47	„	4,28	„	15,62	„	19,76.

Die Verbindung bildet hellglänzende, grüne Krystalle von intensiv süßem Geschmack, die sich leicht mit brauner Farbe in Wasser und in wäßrigem Alkohol, schwer mit grüner in Aceton lösen. In Anilin ist die Verbindung mit gelbbrauner, in Phenylhydrazin mit roter Farbe löslich.

Leichter und besser krystallisiert erhält man die Verbindung aus acetoniger Lösung: $^1/_{100}$ Mol $CoCl_2.6H_2O$ wurde in 20 ccm getrocknetem Aceton gelöst, mit $^2/_{100}$ Mol Dimethylglyoxim in 150 ccm Aceton versetzt und aufgekocht. Die Lösung färbt sich sofort beim Zusammengießen dunkelgrün und läßt beim Eindampfen $CoCl_2.2DH_2$ in grünen Krystallen ausfallen. Die Identität wurde durch Analyse bestimmt, nachdem sämtliche hier beschriebene Körper, ohne zu schmelzen, verkohlen.

Ein dreiwertiges Cobaltsalz kommt nach der Synthese nicht in Betracht. Gegen eine Anlagerungsverbindung mit der Koordinationszahl 6, in der das Chlor nicht ionogen gebunden wäre, spricht dessen sofortige Fällbarkeit mit $AgNO_3$ in alkoholischer Lösung.

Bis-Dimethylglyoxim-Cobaltobromid.

$^1/_{100}$ Mol des grünen krystallisierten $CoCl_2.2DH_2$ (oder eine alkoholische Lösung von $^1/_{100}$ Mol $CoCl_2$ bzw. $Co(NO_3)_2$ und $^2/_{100}$ Mol Dimethylglyoxim) wurde in 100 ccm Alkohol gelöst und die braune Lösung mit etwa 15 ccm rauchender HBr-Säure im gleichen Volumen Alkohol tropfenweise versetzt. Die braune Lösung zeigte einen Farbenumschlag nach grün und läßt sofort

Digitized by Google

hellglitzernde grüne Krystalle ausfallen, die aus HBr-haltigem Alkohol umkrystallisierbar sind. Sie wurden abgesaugt, mit Alkohol gewaschen, bei 110° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und analysiert. Die gefundenen Analysenwerte stimmen auf die Formel $[DH_2:Co:DH_2]Br_2$.

Ber. Co 13,07	C 21,50	H 3,54	N 12,42	Br 38,44
Gef. „ 13,23	„ 21,61	„ 3,52	„ 12,54	„ 38,58.

Grüne Krystalle von intensiv süßem Geschmack, löslich mit gelbbrauner Farbe in H_2O, mit brauner in wäßrigem Alkohol.

Bis-Dimethylglyoxim-cobaltohydroxydbromid (entspr. II).

2 g der Verbindung $CoBr_2.2DH_2$ wurden fein gepulvert in etwa 100 ccm H_2O eingetragen und längere Zeit zum Sieden erhitzt. Hierbei färbte sich die Flüssigkeit dunkelbraun und der größte Teil der zugesetzten Verbindung verwandelte sich in braungelbe Krystalle. Diese wurden aus viel Wasser umkrystallisiert und nach Trocknen bis zur Gewichtskonstanz bei 110° analysiert. Die Analysenresultate stimmen auf die Formel $[DH_2:Co:DH_2]^{OH}_{Br}$.

Ber. Co 15,20	C[1]) 24,74	H 4,42	N 14,69	Br 20,61
Gef. „ 15,02	„ 24,28	„ 4,34	„ 14,61	„ 20,42.

Braune Krystalle, löslich mit brauner Farbe in Wasser, Alkohol und Aceton. Beim Versetzen mit konz. HBr-Säure bildet sich das normale grüne Bromid zurück.

Bis-dimethylglyoxim-aquo-amin-cobaltohydroxydbromid (III).

2 g der Verbindung $CoBr_2.2DH_2$ wurden in 100 ccm 95-prozentigem Alkohol gelöst und tropfenweise mit 5 ccm konz. NH_3 unter Umrühren versetzt. Es scheiden sich gelbbraune Krystalle ab, von denen nach 12 Stunden abfiltriert wurde. Nach Waschen mit kaltem Alkohol wurden sie getrocknet und analysiert.

Ber. Co 13,94	C 22,69	H 5,24	N 16,55	Br 18,89
Gef. „ 13,62	„ 22,34	„ 4,82	„ 16,36	„ 19,18.

[1]) Die zu niedrig gefundenen Analysenwerte des Kohlenstoffes dürften auf die überraschende Schwerverbrennlichkeit der Verbindung zurückzuführen sein. Bei vorsichtigem Erhitzen geht dieselbe bei etwa 150° in ein dunkelbraunes, krystallisiertes, in Wasser und Säuren schwer lösliches Produkt über, das gegen chemische Eingriffe eine bedeutende Widerstandsfähigkeit zeigt.

Digitized by Google

Die Verbindung ist in heißem Wasser und Alkohol löslich und läßt auf Zusatz von konz. $HJ.J_2$-Lösung ein schwarzbraunes, schön krystallisiertes Perjodid ausfallen.

Bis-dimethylglyoxim-diamin-cobaltochlorid (IV).

$CoCl_2.2NH_3$ wurde nach Naumann[1]) hergestellt durch langsames Einleiten von trocknem, gasförmigem Ammoniak in eine gekühlte acetonige Lösung von $^1/_{100}$ Mol $CoCl_2.6H_2O$. Es fällt hierbei ein lichtblauer Niederschlag aus, der sich an einzelnen Punkten nach kurzer Zeit rot zu verfärben beginnt (herrührend von der Verbindung $CoCl_2.6NH_3$). Sobald diese Verfärbung eintrat, wurde das Einleiten unterbrochen, die überstehende blaue Lösung abgegossen und unter schwachem Erwärmen eine acetonige Lösung von Dimethylglyoxim (etwa $^2/_{100}$ Mol) zugesetzt. Der Niederschlag löste sich mit brauner Farbe auf, und beim Erkalten sowie beim Abdampfen fiel ein gelbbrauner krystallisierter Körper aus, der nach Waschen mit Aceton und Äther getrocknet und analysiert wurde.

Bezogen auf die Formel $CoCl_2.2NH_3.2DH_2$ stimmen die Analysenresultate folgendermaßen:

Ber. Co 14,88	C 24,23	H 5,59	N 21,22	Cl 17,90.
Gef. „ 15,33	„ 24,34	„ 5,80	„ 21,39	„ 18,04.

Gelbe Krystalle, die sich in Wasser, Alkohol, sowie in Aceton mit brauner Farbe lösen. Die Mutterlauge läßt bei weiterem Eindampfen hauptsächlich gelbe Krystalle der vorerwähnten Verbindung ausfallen, später auch solche des grünen Komplexes $CoCl_2.2DH_2$. Neben der Addition von 2 Dimethylglyoximmolekülen an den Komplex $CoCl_2.2NH_3$ geht demnach noch die Substitution der beiden NH_3-Moleküle durch ein Dimethylglyoximmolekül und Anlagerung eines weiteren Moleküles von DH_2 vor sich.

Dagegen bewirkt die Behandlung von $CoCl_2.2NH_2OH$ mit Dimethylglyoxim nur Substitution und Anlagerung:

$CoCl_2.2NH_2OH$ wurde nach Feldt[2]) aus alkoholischem $CoCl_2.6H_2O$ (etwa $^1/_{100}$ Mol) und alkoholischem Hydroxylamin hergestellt. Die entstehenden rosaroten Krystalle wurden vom überstehenden Alkohol durch Dekantieren getrennt und mit acetonigem Dimethylglyoxim ($^2/_{100}$ Mol) aufgekocht. Die Lösung

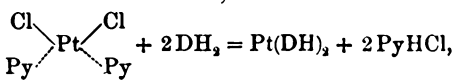
[1]) B. 37, 1334 (1904). [2]) B. 27, 402 (1894).

Digitized by Google

färbt sich dunkelgrün und läßt beim Eindampfen die Verbindung (I) in glänzend grünen Krystallen ausfallen. Sie wurden durch eine C- und H-Bestimmung identifiziert:

Ber. C 26,51 H 4,45
Gef. „ 26,66 „ 4,53.

Es ist demnach der Schluß gerechtfertigt, daß die Haftfestigkeit von NH_2OH an dem Co-Atom gegenüber dem Dimethylglyoxim eine geringere ist, als die von NH_3, trotzdem in beiden Verbindungen Co die gleiche Koordinationszahl (4) besitzt. Die beiden vorbesprochenen Umsetzungen hätten unter Umständen auch in dem Sinne verlaufen können, wie Tschugaeff beim $PtCl_2.2Py$ beobachten konnte.[1])



$$+ 2DH_2 = Pt(DH)_2 + 2PyHCl,$$

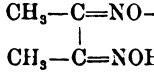
eine Reaktion, die zu einem $Co(DH)_2$ geführt und eine dem $Ni(DH)_2$ analoge Verbindung geliefert hätte. Tatsächlich gelangt man bei Behandlung von $CoCl_2.2NH_3$ mit überschüssigem Dimethylglyoxim unter längerem heftigem Erhitzen zu einer schwer löslichen, glänzenden, krystallinischen, rubinroten Verbindung, die ursprünglich für $Co(DH)_2$ gehalten wurde. Sie löst sich leicht in Wasser und Alkohol mit dunkelbrauner Farbe und ist in Aceton nahezu unlöslich. Die Krystalle verlieren bei längerem Stehen ihren Glanz, enthalten jedoch noch Cl, wobei der niedrig gefundene Cl-Wert auf eine dreiwertige Cobaltdimethylglyoximverbindung hinweist. Ihre nähere Zusammensetzung läßt sich auf Grund der gefundenen Analysenresultate noch nicht klar erkennen.

Bis-dimethylglyoxim-cobaltihydroxyd (?).

Bei der Behandlung von trocknem $Co(OH)_3$ mit alkoholischer Dimethylglyoximlösung am Rückflußkühler entsteht eine braune Lösung, die, vom unverbrauchten $Co(OH)_3$ abfiltriert und zur Trockne eingedampft, nochmals $Co(OH)_2$ zurückläßt, wenn der Trockenrückstand in Alkohol aufgenommen wird. Die alkoholische Lösung ist tiefbraun und scheidet auf Zusatz von Äther einen schwarzen, alkohol- und wasserlöslichen Körper aus, dessen Verbrennung allerdings nur annähernd für folgende Verbindung spricht:

$Co(OH)_3.2DH_2$ Ber. C 28,07 H 5,25 N 16,37
Gef. „ 28,61 „ 4,34 „ 15,89.

[1]) Z. f. anorg. Ch. 46, 152 (1905). Py = Pyridin,



DH = .

Digitized by Google

Über die Konstitution der m-Xyloldisulfochloride;

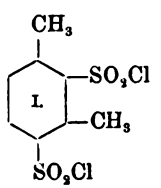
von *J. Pollak* und *O. Lustig.*

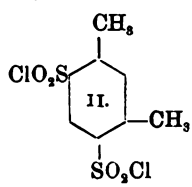
[Aus dem I. chemischen Universitätslaboratorium in Wien.]

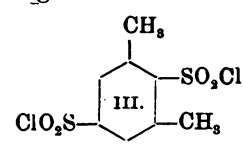
(Eingelaufen am 12. Mai 1923.)

Die in den Arbeiten von J. Pollak und B. Schadler[1]) und J. Pollak und Z. Rudich[2]) durchgeführten Untersuchungen über die Reaktionen des Dimethyl-1,3-di-(methylmercapto)-2,4-benzols, bzw. über die Einwirkungsprodukte von Thionylchlorid auf das feste m-Xyloldisulfochlorid gaben Anlaß, die bisher angenommene Stellung der Substituenten in diesem Xyloldisulfochloride zu überprüfen.

Das feste m-Xyloldisulfochlorid (Schmelzp. 129°) wurde von R. Wischin[3]), sowie auch von E. Pfannenstill[4]) beschrieben. Ersterer erhielt es bei der Chlorierung der Natriumsalze der bei der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf m-Xylol entstandenen Xyloldisulfosäuren. Er führte es durch Behandlung mit Phosphorpentachlorid im Rohre in das von Koch[5]) beschriebene flüssige Dichlorxylol über, welches Koch auf Grund seines Verhaltens bei der Fittigschen Reaktion als Dimethyl-1,3-dichlor-2,4-benzol betrachtete. Wischin zog daraus den Schluß, daß dem festen m-Xyloldisulfochlorid die durch Schema I angedeutete Konstitution zukommen müsse. Diese Folgerung kann nicht als vollständig einwandfrei betrachtet werden, weil die Umwandlung des Disulfochlorides in das Dichlor-m-xylol durch Phosphorpentachlorid unter Bedingungen vollzogen wurde, bei denen Wanderung des Chlors nicht ausgeschlossen erscheint.





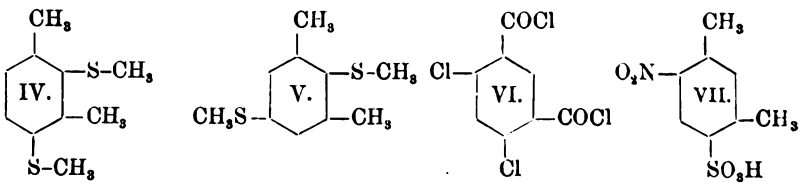


[1]) M. 39, 131 (1918).
[2]) B. 23, 3113 (1890).
[3]) M. 43, 209 (1922).
[4]) J. pr. Ch. 46, 152 (1892).
[5]) B. 23, 2318 (1890).

Digitized by Google

Pfannenstill erhielt die dem festen Chlorid zugrundeliegende Disulfosäure bei der Behandlung der m-Xylol-4-sulfosäure[1]) mit Chlorsulfonsäure. Von der m-Xylol-2-sulfosäure[2]) ausgehend, entstand hingegen nach seinen Beobachtungen neben dem festen auch ein öliges Disulfochlorid. Die Bildung der dem festen Sulfochlorid zugrundeliegenden Disulfosäure aus beiden Monosulfosäuren deutet Pfannenstill dahin, daß ihrem Chlorid in Übereinstimmung mit der Annahme von Wischin die Formel I zukommen muß. Dem öligen Disulfochloride schreibt er auf Grund der Entstehung aus der m-Xylol-2-disulfosäure dann die Formel III zu. Ein Disulfochlorid der Formel II wurde vom selben Autor[3]) aus der durch Sulfurierung rohen Xylidins erhaltenen Xylidinsulfosäure nach Leuckart dargestellt. Angaben über einen wesentlichen Unterschied dieses bei 131° schmelzenden Chlorides von dem bei 129° schmelzenden fehlen in dem uns zugänglichen Referate.

Pollak und Schadler führten nun die beiden aus m-Xylol dargestellten Disulfochloride in die entsprechenden Dimethyl-di-(methylmercapto)-benzole über (IV, V), deren Verhalten gegen Brom mit den Beobachtungen von Zincke und Krüger[4]), bzw. von Zincke und Frohneberg[5]) in Widerspruch steht. In der Verbindung, der angeblich die Formel IV zukommt, ist nämlich kein leicht substituierbares Wasserstoffatom nachweisbar, aus derjenigen, der die Formel V zugeschrieben werden muß, konnte hingegen ein Monobromderivat erhalten werden. Auf Grund dieses Verhaltens erschienen die angenommenen Formeln unwahrscheinlich.



Um diesbezüglich eine Aufklärung herbeizuführen, wurde von Pollak und Schadler das feste m-Xyloldisulfochlorid

[1]) Jacobsen, B. 11, 17 (1878). [2]) Jacobsen, a. a. O.
[3]) Dissertation Lund, B. 27, Ref. 889 (1894).
[4]) B. 45, 3469 (1912). [5]) B. 42, 2722 (1909).

Digitized by Google

nach dem Verfahren von H. Meyer und Schlegl[1]) mit Thionylchlorid behandelt. Das hierbei entstandene Produkt erwies sich als Dichlorisophthalsäurechlorid und konnte von Pollak und Rudich[2]) mit dem Chlorid der von Claus und Burstert[3]) dargestellten Dichlorisophthalsäure (VI.) identifiziert werden. Die Konstitution dieser Säure wurde bereits durch Claus und Runschke[4]) einwandfrei ermittelt. Pollak und Rudich wiesen darauf hin, daß entweder bei der Einwirkung von Thionylchlorid oder bei derjenigen von Phosphorpentachlorid auf das Xyloldisulfochlorid eine Wanderung der Chloratome erfolgt sein müsse. Die Entscheidung der Frage, bei welcher der beiden Operationen dies eingetreten ist, fällt mit der Konstitutionsbestimmung für das feste m-Xyloldisulfochlorid zusammen. Es sollte nun ein Disulfochlorid dargestellt werden, dem die Konstitution II einwandfrei zukommen muß. Zu diesem Zwecke wurde Rohxylol mit dem gleichen Volumen konz. Schwefelsäure geschüttelt und die schwefelsaure Lösung bis zur Krystallisation der m-Xylol-4-sulfosäure stehen gelassen. Daß in dieser Säure die Sulfogruppe an Stelle 4 eingetreten ist, geht daraus hervor, daß bei der Nitrierung dieser Substanz Claus und E. Schmidt[5]) drei isomere Xylolnitrosulfosäuren erhielten, was bei Eintritt der Sulfogruppe an eine andere Stelle nicht möglich wäre. Das Hauptprodukt dieser Nitrierung ist die Dimethyl-1, 3-nitro-6-benzol-4-sulfosäure, denn „wie schon von Harmsen[6]) und später von Limpricht und van Riesen[7]) bestätigt ist, entsteht durch Nitrierung der (1, 3)-Xylol-(4)-sulfosäure die nämliche (6)-Nitrosäure, welche auch aus dem (4)-Nitro(1, 3)-Xylol durch Sulfonieren erhalten wird" (Claus und Schmidt, a. a. O.). Die Dimethyl-1, 3-nitro-6-benzol-4-sulfosäure (VII.), deren Einheitlichkeit durch die Darstellung des Chlorides sichergestellt wurde, lieferte zur Aminosäure reduziert, dann nach Leuckart behandelt und nachher chloriert ein Xyloldisulfochlorid, welches mit dem nach Pfannenstill aus m-Xylol durch Sulfurierung dargestellten durch den Mischschmelzpunkt identifiziert werden konnte. Das feste m-Xyloldisulfochlorid von Wischin, bzw. Pfannenstill

[1]) M. **34**, 565 (1913) und **36**, 719 (1915). [2]) a. a. O.
[3]) J. pr. Ch. **41**, 558 (1890). [4]) J. pr. Ch. **42**, 110 (1890).
[5]) B. **19**, 1418 (1886). [6]) B. **13**, 1558 (1880).
[7]) B. **18**, 2191 (1885).

Digitized by Google

kann folglich nicht als Dimethyl-1, 3-benzol-2, 4-disulfochlorid (I.), sondern nur als Dimethyl-1, 3-benzol-4, 6-disulfochlorid (II.) aufgefaßt werden. Es scheint also, daß bei der Behandlung des festen m-Xyloldisulfochlorids mit Phosphorpentachlorid die Chloratome gewandert sind.

Die Grundlage für den seinerzeitigen Pfannenstillschen Konstitutionsbeweis war die Entstehung eines festen und eines öligen Disulfochlorids aus der m-Xylol-2-monosulfosäure. Tatsächlich hat nun dieser Forscher aber nicht diese Substanz in vollständig reinem Zustande, sondern ein Gemenge von m-Xylol-2-sulfosäure und von m-Xylol-4-sulfosäure der Behandlung mit Chlorsulfonsäure unterworfen. Die Bildung des in der weitaus überwiegenden Menge entstehenden Produkts, welches auf Grund der besprochenen Beobachtungen als m-Xylol-4, 6-disulfosäure aufgefaßt werden muß, kann indessen nicht ausschließlich auf den etwa 19 Proz. betragenden Gehalt an m-Xylol-4-sulfosäure zurückgeführt werden. Es muß vielmehr angenommen werden, daß bei der weiteren Sulfurierung die m-Xylol-2-sulfosäure zum Teil in die 4-Sulfosäure umgelagert und hierauf letztere weiter sulfuriert wird, ein Verhalten, das dem von Behrend und Mertelsmann[1]) bei der Behandlung von p-Benzoldisulfosäure mit konz. Schwefelsäure beobachteten analog erscheint.

Was nun die Konstitution der zweiten, aus der m-Xylol-2-monosulfosäure entstehenden Disulfosäure betrifft, so konnte sie bisher nicht einwandfrei experimentell festgelegt werden. Dem Chloride dieser Disulfosäure dürfte aller Wahrscheinlichkeit nach die Formel eines Dimethyl-1, 3-benzol-2, 4-disulfochlorides (I.) zukommen. Falls diese Annahme zutrifft, bleibt es jedenfalls auffällig, warum die zugrunde liegende Disulfosäure aus der m-Xylol-4-monosulfosäure sich nicht bildet. Eine einwandfreie Erklärung dafür kann nicht gegeben werden, wohl aber konnte auch in vorliegender Arbeit in Übereinstimmung mit den bisherigen Literaturangaben festgestellt werden, daß aus der m-Xylol-4-monosulfosäure tatsächlich nur ein jetzt als m-Xylol-4, 6-disulfosäure aufzufassendes Produkt entsteht. Versuche zur Ermittlung der Stellung der Sulfogruppen in der zweiten Disulfosäure des m-Xylols sind jedenfalls in Gang gesetzt worden.

[1]) A. 378, 352 (1910).

Digitized by Google

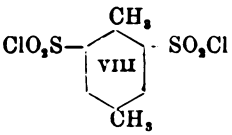
Bei der Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf m-Xylol-4-sulfosaures Natrium wurde die Beobachtung gemacht, daß bei Anwendung eines größeren Überschusses des Reagenses und längerer Einwirkungsdauer bei einer Temperatur, die dem Siedepunkt des Reaktionsgemisches naheliegt, beim Ausgießen in Wasser an Stelle der freien Disulfosäure das feste m-Xyloldisulfochlorid erhalten wird. Diese Art der Darstellung des Chlorides bedeutet nicht nur eine Ersparnis an Arbeit, Zeit und Reagenzien, sondern liefert das Disulfochlorid auch in besserer Ausbeute und in reinerem Zustande, als die Behandlung des Alkalisalzes mit Phosphorpentachlorid. Es zeigte sich ferner, daß auch m-Xylol mit Chlorsulfonsäure in *einer* Operation das m-Xylol-disulfochlorid liefert. Dieses Verfahren zur Einführung von zwei oder mehreren Sulfochloridgruppen in einer Operation erwies sich von ziemlich weiter Anwendbarkeit und wurde deshalb auch zum Patent angemeldet.

Im Anschlusse mögen noch Beobachtungen angeführt werden, die bei der Sulfurierung des p-Xylols gemacht wurden. Die Disulfosäure des p-Xylols, bzw. ihr Chlorid haben bereits Pfannenstill[1]) und J. H. Holmes[2]) beschrieben. Pfannenstill bemerkte bereits, daß er die Einheitlichkeit der Verbindung, für welche die dargestellten Derivate sprechen, nicht mit Sicherheit behaupten könne. Über die Stellung der Sulfogruppen wurden keine Angaben gemacht. Ein Fingerzeig diesbezüglich lag jedoch in der Beobachtung von Holmes vor, welcher bei der Oxydation des p-Xyloldisulfamids kein Disulfimid einer Disulfoterephthalsäure, sondern nur eine Disulfaminparatoluylsäure erhielt. Als nun das aus p-Xylol gewonnene Disulfochlorid, dessen Darstellung auch mittels Chlorsulfonsäure in einer Operation gelingt, aus Ligroin umkrystallisiert wurde, zeigte es sich, daß zwei isomere Chloride vorliegen, welche sich durch Schmelzpunkt und Krystallisationsvermögen von einander unterscheiden. Bezüglich der Stellung der Substituenten in beiden erscheint es äußerst wahrscheinlich, daß der die Hauptmenge bildenden Verbindung die Formel VIII zukommen dürfte, entsprechend der vorher erwähnten Be-

[1]) J. pr. **46**, 156 (1892).
[2]) B. **24**, Ref 663 (1891); Am. **13**, 371 (1891).

Digitized by Google

obachtung von Holmes. Ob diese Annahme zutrifft, bzw. welche Stellung die Sulfogruppen in dem zweiten p-Xyloldisulfochloride einnehmen, soll noch durch weitere Versuche entschieden werden.



Versuchsteil.

Darstellung des Dimethyl-1,3-benzol-4,6-disulfochlorides.

500 g m-Xylol-4-sulfosäure wurden in die dreifache Menge Salpetersäure (spez. Gewicht 1,39) in kleinen Portionen so eingetragen, daß die Temperatur nicht über 25° stieg. Das nach eintägigem Stehen mit Wasser auf 4 Liter verdünnte Reaktionsgemisch wurde zur Vertreibung der überschüssigen Salpetersäure bei Wasserbadtemperatur einer Vakuumdestillation unterworfen und hierbei auf $^3/_4$ Liter eingedampft, dann behufs Krystallisation erkalten gelassen. Es scheidet sich die Dimethyl-1,3-nitro-6-benzol-4-sulfosäure in Prismen und zwar bereits in ziemlich reinem Zustand aus. Die Krystalle wurden aus verdünnter Salpetersäure bis zum konstanten Schmelzp. 130 bis 132° umkrystallisiert.[1]) Ausbeute 310 g. Da bei dieser Nitrierung alle drei isomeren m-Xylolnitrosulfosäuren entstehen[2]), sollte die so gewonnene 6-Nitrosäure durch Überführen in das Chlorid auf ihre Reinheit geprüft werden. Bei dem Chlorieren nach dem üblichen Verfahren entsteht das Chlorid in nahezu quantitativer Ausbeute und bereits nach dem ersten Umkrystallisieren aus Ligroin (40—80°) zeigten die verschiedenen Fraktionen voneinander nur ganz wenig abweichende Schmelzpunkte, und zwar die etwa 50 % der Ausbeute bildende Hauptfraktion den Schmelzp. 97—98°, die letzte unreinste etwa 5 % bildende Fraktion den Schmelzp. 91—95°. Der Schmelzpunkt, der bis zur Konstanz umkrystallisierten Substanz liegt nach den Angaben der Literatur[3]) bei 98°, und das Chlorid wurde auch tat-

[1]) Claus u. Schmidt, a. a. O. 132°.
[2]) a. a. O.
[3]) Limpricht u. van Riesen, B. 18, 2191 (1885).

Digitized by Google

sächlich durch weiteres Umkrystallisieren auf diesen Schmelzpunkt gebracht. Die beobachteten Schmelzpunkte beweisen jedenfalls, daß die der Chlorierung unterworfene Säure nahezu reine 4-Nitro-6-sulfosäure des m-Xylols darstellt.

Die Analyse des so erhaltenen, im Vakuum zur Gewichtskonstanz gebrachten Chlorides gab Werte, welche mit den für die Formel eines *Nitro-xylolsulfochlorides* berechneten übereinstimmten:

0,1560 g Subst.: 0,0897 g AgCl, 0,1497 g $BaSO_4$.

$C_8H_8O_4NSCl$	Ber.	Cl	14,21	S	12,85
	Gef.	„	14,22	„	13,18

Hier möge erwähnt werden, daß bei der Nitrierung der m-Xylol-4-sulfosäure mit Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,52 auch ohne Erwärmen zwei Nitrogruppen in den Kern eintreten und die von Limpricht und Gronow[1]) beschriebene Dimethyl-1,3-dinitro-2,6-benzol-4-sulfosäure entsteht, wie der Schmelzpunkt und der gefundene Stickstoffgehalt beweisen. 100 g m-Xylol-4-sulfosäure werden in kleinen Portionen in 300 g Salpetersäure (spez. Gewicht 1,52) eingetragen und nach eintägigem Stehenlassen des Reaktionsgemisches mit Wasser stark verdünnt einer Vakuumdestillation zur Vertreibung der überschüssigen Salpetersäure unterworfen. In der stark eingedampften Lauge scheidet sich die freie Dinitrosulfosäure in büschelförmigen Aggregaten ab, die sehr schwer filtrierbar sind und bei Handwärme schmelzen. Bei der Einwirkung der fünffachen Menge Chlorsulfonsäure auf 100 g dinitroxylolsulfosaures Natrium durch 4 Stunden bei 150 bis 160° entstanden 84 g eines Rohchlorides, welches aus Ligroin (40—80°) bis zum konstanten Schmelzpunkt 124°[2]) umkrystallisiert wurde.

Die über konzentrierter Schwefelsäure im Vakuum zur Gewichtskonstanz gebrachte Substanz lieferte Analysenzahlen, welche mit den für ein *m-Xylol-dinitrosulfochlorid* berechneten in guter Übereinstimmung standen.

5,600 mg Subst.: 0,476 ccm N (21°, 748 mm). — 0,3858 g Subst.: 0,3146 g $BaSO_4$.

$C_8H_7O_6N_2SCl$	Ber.	N	9,51	S	10,88
	Gef.	„	9,71	„	11,20

[1]) B. 18, 2192 (1885).

[2]) Limpricht u. Gronow, a. a. O. 123°.

Digitized by Google

50 g der, wie oben erwähnt, auf ihre Reinheit geprüften Nitroxylolsulfosäure wurden durch Reduktion mit Schwefelwasserstoff[1]) in ammoniakalischer Lösung in die Dimethyl-1,3-amino-6-benzol-4-sulfosäure übergeführt. Die so erhaltene Xylidinsulfosäure wurde mit 15 g Natriumnitrit diazotiert, mit Soda neutralisiert, eine Lösung von 35 g Kaliumxanthogenat zugefügt, nach Vertreibung des Stickstoffs zur Verseifung des Xanthogensäureesters mit 20 g Ätzkali am Wasserbad noch durch 2 Stunden erwärmt und hierauf mit Kaliumpermanganat zur bleibenden Rotfärbung oxydiert. Nach dem Entfärben mit Alkohol und Filtrieren vom abgeschiedenen Braunstein lieferte die bis zur Staubtrockene eingedampfte Lösung 210 g eines mit anorganischen Bestandteilen stark verunreinigten Salzgemenges. 80 g hiervon ergaben auf gewöhnliche Art mit 200 g Phosphorpentachlorid chloriert ein öliges Chlorid, das nach kurzem Stehen zu einem Krystallbrei erstarrte. Die Ausbeute an Rohchlorid vom Schmelzp. 108—119° betrug 21 g entsprechend etwa 84 % der Theorie (auf die Nitroxylolsulfosäure berechnet). Das Chlorid wurde zunächst aus trockenem Äther und hierauf wiederholt aus Ligroin (40—80°) umkrystallisiert, wobei 15 g eines bei 127—129° schmelzenden Körpers erhalten werden konnten. Nach dem Auflösen in Chloroform und Fällen mit Petroläther (Siedept. bis 40°) steigt der Schmelzpunkt noch auf 130° und bleibt dann konstant.

Die über Schwefelsäure im Vakuum zur Gewichtskonstanz gebrachte Substanz ergab Analysenzahlen, welche mit den für ein *m-Xylol-disulfochlorid* berechneten in guter Übereinstimmung standen:

0,1549 g Subst.: 0,1478 g AgCl, 0,2431 g $BaSO_4$.

$C_8H_8O_4Cl_2S_2$	Ber. Cl 23,40	S 21,16
	Gef. „ 23,60	„ 21,55.

Um zu entscheiden, ob das so gewonnene m-Xylol-4-6-disulfochlorid von dem von Pfannenstill beschriebenen angeblichen 2-4-Disulfochlorid verschieden oder mit demselben identisch ist, wurde letzteres nach seiner Vorschrift dargestellt: Aus 20 g m-Xylol-4-sulfosäure entstanden hierbei 24 g eines Chlorides vom Schmelzp. 112—117°. Beim Umkrystallisieren aus

[1]) Jacobsen u. Ledderboge, B. 16, 194 (1883).

Digitized by Google

Ligroin (40—80°) steigt der Schmelzpunkt auf 122—124° und hierauf beim Ausfällen mit Petroläther (Siedept. bis 40°) aus Chloroformlösung auf 130° (konstant). Die Identität dieses Disulfochlorides mit dem durch die Leuckartsche Reaktion dargestellten wurde durch den Mischschmelzpunkt, der keine Depression zeigte, festgestellt. Auch die Amide, welche aus den nach beiden Verfahren bereiteten Chloriden erhalten wurden, zeigten bei der Bestimmung des Mischschmelzpunktes keine Depression. In Übereinstimmung mit den Beobachtungen Pfannenstills konnte bei der Sulfurierung und Chlorierung der m-Xylol-4-sulfosäure die Bildung eines öligen Disulfochlorides nicht wahrgenommen werden.

Bei der Behandlung von m-Xylol-4-sulfosaurem Natrium mit einem großen Überschusse von Chlorsulfonsäure zeigte es sich, daß an Stelle der Disulfosäure direkt das Disulfochlorid entsteht, indem beim Ausgießen in Wasser sich ein gut filtrierbarer Krystallbrei vom Schmelzp. 122—124° ausschied, der sich beim Umkrystallisieren als m-Xylol-4,6-disulfochlorid erwies. 100 g m-Xylol-4-sulfosäure wurden in die siebenfache Menge Chlorsulfonsäure in kleinen Portionen eingetragen und dieses Reaktionsgemisch durch 5 Stunden auf eine Außentemperatur von 150—160° erhitzt. Nach dem Ausgießen in Wasser schieden sich 114 g Chlorid entsprechend einer Ausbeute von etwa 78% der Theorie ab.

Das Ergebnis dieser Versuche gab den Anlaß, die Einwirkung von überschüssiger Chlorsulfonsäure auch auf das m-Xylol selbst zu erproben. Zu diesem Zwecke wurden in 700 g Chlorsulfonsäure 100 g m-Xylol unter Kühlung eintropfen gelassen, das Reaktionsgemisch hierauf durch 5 Stunden auf 150—160° erhitzt und nach dem Erkalten auf Wasser gegossen, worauf sich ebenfalls das m-Xylol-4,6-disulfochlorid abschied. Ausbeute 230 g, entsprechend ungefähr 80% der Theorie. Das auf diese Art dargestellte Disulfochlorid ist viel leichter zu reinigen als das durch Phosphorpentachlorid aus der Disulfosäure erhaltene. Auch bei diesen Versuchen wurde die Bildung eines öligen Disulfochlorides nicht beobachtet.

Um die seinerzeit von Pfannenstill durchgeführte weitere Sulfurierung der m-Xylol-2-sulfosäure zu untersuchen, wurde aus 500 g rohem Xylol nach den Angaben obgenannten Autors durch Abtrennen der iso-

Digitized by Google

meren Xylole und der krystallisierenden Sulfosäuren aus den Laugen derselben das Bariumsalz der m-Xylol-2-sulfosäure hergestellt. Um zu prüfen, inwieweit das so erhaltene Bariumsalz tatsächlich sich nur von der m-Xylol-2-sulfosäure ableitet, wurde es in das Natriumsalz überführt und dieses dann der fraktionierten Krystallisation unterworfen. Die erhaltenen 251 g Natriumsalz gaben 3 Fraktionen von 49, 42 und 160 g. Die erste Fraktion chloriert lieferte 35,28 g eines öligen Chlorides, aus welchem 31,1 g eines nach einigem Umkrystallisieren bei 137°[1]) schmelzenden Amides erhalten wurden, woraus zu ersehen ist, daß diese Fraktion der Hauptmenge nach aus m-Xylol-4-sulfosäure besteht. Die zweite und dritte Fraktion analog chloriert, gaben 120,3 g eines flüssigen Chlorides, aus welchem ein Amid erhalten wurde, das nach entsprechendem Umkrystallisieren 100,47 g eines bei 95°[2]) schmelzenden Produktes lieferte. Diese beiden Fraktionen bestehen daher der Hauptmenge nach aus m-Xylol-2-sulfosäure.

Über-p-Xyloldisulfosäuren.

Nach der oben beschriebenen Einwirkung von überschüssiger Chlorsulfonsäure auf m-Xylol lag der Gedanke nahe, diese Reaktion auch auf p-Xylol anzuwenden: 50 g p-Xylol wurden in die siebenfache Menge Chlorsulfonsäure unter Kühlung eintropfen gelassen und auf eine Außentemperatur von 150—160° durch 5 Stunden erhitzt, das Reaktionsgemisch in Wasser gegossen, wobei sich ein Disulfochlorid in Form eines zähflüssigen Öles abschied, das nach einigem Stehen zu einem festen Kuchen erstarrte. Die Ausbeute betrug 114 g entsprechend etwa 79 Proz. der Theorie. Gelegentlich des Umkrystallisierens dieser Substanz, ebenso wie bereits früher[3]) bei derjenigen des nach Pfannenstill hergestellten p-Xyloldisulfochlorides, konnte die Beobachtung gemacht werden, daß sich beim langsamen Auskrystallisieren aus Ligroin (40—80°) große Krystalle, deren konstanter Schmelzpunkt bei 81° lag, neben kleineren konstant bei 164° schmelzenden ausschieden. Die Trennung dieser beiden Substanzen gelingt nach den Beobachtungen von K. Deutscher am besten durch langsame Krystallisation aus Ligroin (40—80°) und Auslesen der großen Krystalle, da die Löslichkeitsverhältnisse der beiden Isomeren ziemlich gleich sind. Versuche, aus anderen Lösungsmitteln wie Äther, Benzol, Essigäther und Chloroform eine fraktionierte Krystallisation durchzuführen oder frak-

[1]) Jacobsen, B. 11, 20 (1878) 137°.
[2]) Jacobsen, a. a. O. 95—96°.
[3]) Versuche von K. Deutscher.

Digitized by Google

tioniert im Vakuum zu destillieren, gelangen nicht. Das Verhältnis der Krystalle vom Schmelzp. 81° zu denen vom Schmelzp. 164° war ungefähr wie 10:1. Das nach diesem Verhältnisse hergestellte Gemisch der zuerst getrennten Substanzen zeigte den Schmelzp. bei 72—75°. Die im Verhältnis 1:1 gemischten Substanzen zeigten das Schmelz intervall von 73—125°, die 4:1 gemischten Substanzen das jenige von 71—93°. Das über Schwefelsäure im Vakuum zur Gewichtskonstanz gebrachte, bei 81° schmelzende Disulfochlorid lieferte Analysenzahlen, welche mit den für das *p-Xylol-disulfochlorid* berechneten in guter Übereinstimmung standen.

0,1883 g Subst.: 0,2165 g CO_2, 0,0478 g H_2O. — 0,1413 g Subst.: 0,1632 g CO_2, 0,0370 g H_2O. — 0,2077 g Subst.: 0,1965 g AgCl. — 0,1954 g Subst.: 0,3012 g $BaSO_4$.

$C_8H_8O_4Cl_2S_2$

Ber.	C 31,67	H 2,66	Cl 23,40	S 21,16
Gef.	„ 31,36 31,50	„ 2,84, 2,93	„ 23,40	„ 21,17.

Das Sulfochlorid vom Schmelzp. 164° ergab ebenfalls mit den für *p-Xyloldisulfochlorid* berechneten, übereinstimmende Werte:

0,2581 g Subst.: 0,2969 g CO_2, 0,0601 g H_2O. — 0,2280 g Subst.: 0,2613 g CO_2, 0,0592 g H_2O. — 0,1504 g Subst.: 0,1441 g AgCl. — 0,2247 g Subst.: 0,3536 g $BaSO_4$.

$C_8H_8O_4Cl_2S_2$

Ber.	C 31,67	H 2,66	Cl 23,40	S 21,16
Gef.	„ 31,37, 31,26	„ 2,61, 2,91	„ 23,70	„ 21,61.

Revision des Atomgewichts des Broms durch vollständige Synthese des Bromsilbers;

von *O. Hönigschmid* und *E. Zintl.*

[Aus dem chem. Laboratorium der bayer. Akademie der Wissenschaften in München.]

(Eingelaufen am 15. Mai 1923.)

Einleitung.

Nächst dem Atomgewicht des Silbers spielen jene des Chlors und Broms eine fundamentale Rolle in der Atomgewichtsforschung. Die modernen Präzisionsmethoden, deren Ausarbeitung durch Theodore W. Richards eine neue Ära stöchio-

Digitized by Google

metrischer Meßtechnik anbahnte, beruhen zum größten Teil auf der Analyse von Chloriden oder Bromiden, deren Halogen in Form von Halogensilber gewogen oder mit gewogenen Silbermengen quantitativ umgesetzt wird. In jedem Fall erfordert die Berechnung des gesuchten Atomgewichts, sei es nun aus der Relation Metallhalogenid/Halogensilber oder aus dem Verhältnis Metallhalogenid/Silber, die Kenntnis der Atomgewichte des Silbers und der Halogene. Die genaue Festlegung dieser fundamentalen Konstanten in bezug auf die Basis $0 = 16{,}000$ gehört infolgedessen zu den vordringlichsten Aufgaben der modernen Stöchiometrie; sie gehört auch zu den schwierigsten, weil naturgemäß dabei die Grenze der zurzeit möglichen Präzision erreicht werden muß, hauptsächlich aber, weil sich im Rahmen der klassischen Methoden nur wenige hierzu geeignete Verhältnisse darbieten, deren Bestimmung unter den erforderlichen Kautelen ausgeführt werden kann. Chlor und Brom wurden überhaupt noch nicht nach einem chemisch-gravimetrischen Verfahren direkt zu Sauerstoff in Beziehung gesetzt, vielmehr wurden ihre Atomgewichte immer nur durch Vergleich mit jenem des Silbers ermittelt. So sind auch alle nach der Methode der Halogenidanalyse gewonnenen Atomgewichtswerte unmittelbar nur an das Silber, die „sekundäre Basis" der Atomgewichte angeschlossen und stehen nur indirekt mit der „primären Basis" $0 = 16$ im Zusammenhang.

Aus diesen Bemerkungen erhellt das vitale Interesse, das die moderne Atomgewichtsforschung an der präzisen Bestimmung der Atomgewichte des Silbers und der Halogene nimmt. Die Atomgewichte des Chlors und Broms wurden nun bisher stets aus den allein mit moderner Genauigkeit bestimmten Verhältnissen Ag/AgCl und Ag/AgBr berechnet. Eine vollständige Synthese der Silberhalogenide aus direkt gewogenem, elementaren Halogen und dazu ausgewogenem, reinem Silber, die unmittelbar auf die gewünschte Relation Halogen/Silber führt, ist noch nicht mit neuzeitlichen Hilfsmitteln durchgeführt worden.

Der Zweck der vorliegenden Untersuchung war eine vollständige Synthese des Bromsilbers, die von gewogenem Brom und gewogenem Silber zu einer gleichfalls gewogenen Bromsilbermenge führt. Sie sollte mit der zurzeit erreichbaren höchsten Genauigkeit die beiden Verhältnisse Br/Ag und Br/AgBr

Digitized by Google

direkt festlegen und auf beiden unabhängigen Wegen den bisherigen Wert des Bromatomgewichtes kontrollieren.

Eine Revision dieser fundamentalen Größe schien in der Tat höchst notwendig zu sein. Philippe A. Guye und seine Schüler haben bekanntlich in den letzten Dezennien die Messung der Gasdichten zu einem hohen Grad von Vollkommenheit ausgebildet und den Zwecken der Atomgewichtsforschung dienstbar gemacht. Die Bestimmungen des Genfer Instituts führten nun für das Atomgewicht des Chlors zu dem Wert Cl = 35,461 und andererseits ergaben Messungen der Dichte und Kompressibilität von Bromwasserstoff durch Guyes Mitarbeiter Moles[1]), Reimann[2]) und Murray[3]) ein Atomgewicht des Broms von Br = 79,925, während die von der Havardschule nach den klassischen Methoden ausgeführten Untersuchungen Cl = 35,457 und Br = 79,916 ergeben hatten. Guye diskutierte 1913[4]) diese Diskrepanz im Falle des Chlors; da ein relativistischer Massenverlust infolge der positiven Wärmetönung bei der Vereinigung von Chlor und Silber außerhalb der Grenzen unserer heutigen Meßgenauigkeit liegt und eine Verunreinigung des bei der densimetrischen Methode benutzten Chlors durch Brom auch die Resultate der rein chemischen Methode beeinflussen müßte, so glaubte Guye, die Differenz auf Verunreinigungen im Atomgewichtssilber zurückführen zu können. Wenn dieses etwa Fremdstoffe enthielt, die sich nicht mit Chlor vereinigen oder Gase eingeschlossen hatte, die beim Auflösen des Metalls in Salpetersäure entwichen, so mußte bei der Bestimmung des Verhältnisses Ag/AgCl das Gewicht des Chlorsilbers im Verhältnis zu dem des Silbers zu klein sein; ein zu kleiner Wert für das Atomgewicht des Chlors wäre die Folge. Es schien Guye jedoch auch möglich, daß das Atomgewicht des Silbers, Ag = 107,880, zu niedrig bestimmt sei und er berechnete mit Cl = 35,461, die Richtigkeit des Verhältnisses Ag/AgCl von Richards und Wells vorausgesetzt, einen Wert Ag = 107,89.

Guye und Germann[5]) zeigten dann, daß reinstes käufliches Silber auch nach dem Schmelzen in einer Wasserstoffatmosphäre noch Gaseinschlüsse enthält und zwar bis zu

[1]) Journ. Chim. phys. **14**, 389 (1916). — [2]) Journ. Chim. phys. **15**, 293 (1917).
[3]) Journ. Chim. phys. **15**, 334 (1917). — [4]) Journ. Chim. phys. **11**, 300 (1913).
[5]) Journ. chim. phys. **14**, 204 (1916).

Digitized by Google

0,0034 Proz. Kohlenoxyd und 0,0008 Proz. Wasser, ferner, daß beim Wägen des Silbers an der Luft dieses von einer Schicht adsorbierter Gase bedeckt ist, die mitgewogen wird und pro 1 g des Metalls ein etwa um 0,02 mg höheres Gewicht verursacht.[1]) Schließlich will de Gramont[2]) spektroskopisch in allen Silbersorten die Anwesenheit von Spuren Mg, Ca, Fe, Au und manchmal auch die von Hg, Pb, Bi nachgewiesen haben. Unter der Annahme, daß die densimetrisch gefundenen Werte Cl = 35,461 und Br = 79,925 allein richtig seien, berechnet Guye[3]) mit Hilfe der Verhältnisse Ag/AgCl (Richards und Wells), Ag/AgBr (Baxter), $J_2O_5/2Ag$ und J/Ag (Baxter und Tilley) das Gewicht der Verunreinigungen im Silber und kommt damit zu einem korrigierten Wert für das Atomgewicht von Ag = 107,87. Es ist nach seiner Meinung absolut notwendig, die bisherige Zahl auf diesen Wert abzuändern, wodurch eine große Zahl von Atomgewichten bis zu 5 Einheiten der zweiten Dezimale beeinflußt würde. Eine eingehende Diskussion der Messungen von Moles und Reimann am Bromwasserstoff durch Guye[4]) unter genauerer Berücksichtigung der Abweichungen vom Gasgesetz und einer Eichung der Maßstäbe des Genfer Instituts führte dann für Brom zu dem Wert Br = 79,920 und im Anschluß daran für Silber wieder zur Zahl Ag = 107,87.

Demgegenüber zeigte nun Baxter in zwei sorgfältigen Untersuchungen, daß die Verunreinigungen in dem sorgsam gereinigten Silber, wie es von der Harvardschule zu Atomgewichtsbestimmungen dient, weitaus geringer sind, als Guye gefunden hatte. Gemeinsam mit Parsons[5]) fand er, daß die im Metall enthaltenen Gase die Atomgewichte des Silbers und der darauf bezogenen Elemente im ungünstigsten Falle um 0,002 Einheiten verändern können. Die spektroskopische Prüfung auf die von de Gramont angegebenen Verunreinigungen verlief mit Ausnahme des Calciums völlig negativ und eine direkte analytische Bestimmung des festen Nichtsilbers ergab nur 0,00004 Proz.[6]) Das Standardsilber für Atomgewichtsbestimmungen ist somit

---

[1]) Guye und Moles, Journ. chim. phys. **15**, 362 (1917).
[2]) Journ. Chim. phys. **14**, 336 (1916).
[3]) Journ. Chim. phys. **15**, 549 (1917).
[4]) Journ. Chim. phys. **17**, 171 (1919). [5]) Am. Soc. **44**, 577 (1922).
[6]) Baxter, Am. Soc. **44**, 591 (1922).

Digitized by Google

als völlig rein anzusehen und die Ursache für die Differenz der nach der gravimetrischen und der densimetrischen Methode ermittelten Atomgewichtswerte der Halogene muß an anderer Stelle gesucht werden.

Dieser Befund ist naturgemäß von der größten Wichtigkeit für die vorliegende Untersuchung, denn nur mit völlig einwandfreiem Silber erhaltene Resultate konnten entscheiden, ob das Verhältnis Br/Ag, wie es sich aus der Baxterschen Relation Ag/AgBr berechnet, richtig ist und nicht etwa die Ursache für die erwähnten Unstimmigkeiten darstellt. Nun ist zwar Baxters Silber mit dem hier verwendeten strenggenommen nicht genau identisch, obwohl es im Wesen nach der gleichen Methode hergestellt wurde, jedoch mußte sich bei der vollständigen Bromsilbersynthese herausstellen, ob das Metall etwa Gase eingeschlossen hatte, deren Menge die Versuchsfehler überstieg. Wenn dies der Fall war, so sollte das Gewicht des Bromsilbers durchweg kleiner sein als die Summe der Gewichte des Broms und Silbers, aus denen es sich gebildet hatte.

Moles[1]) unterwarf neuerdings seine damaligen Messungen am Bromwasserstoff einer Neuberechnung unter Zugrundelegung der von ihm neu berechneten Dichte des Sauerstoffs und fand für Brom ein Atomgewicht Br = 79,936, also eine ganze Einheit der zweiten Dezimale höher wie bei der ersten Auswertung. Wird diese Zahl als richtig vorausgesetzt, so müßte nach Guyes Rechnung das Atomgewicht des Silbers auf 107,860 heruntergesetzt werden, wozu man sich kaum herbeilassen wird. Die angeblichen Verunreinigungen im Atomgewichtssilber hätten dann den stattlichen Betrag von 0,019 Proz. erreicht, d. h. in jedem Gramm dieses hochgereinigten Metalls wären 0,19 mg Verunreinigungen enthalten und die Reinigungsmethoden wären erfolglos geblieben. Die neue Sauerstoffdichte erhöht auch das Atomgewicht des Chlors, wie es sich aus den Dichtemessungen am Chlorwasserstoff von Gray und Burt[2]), sowie von Scheuer[3]) berechnet, um etwa 3 Einheiten der 3. Dezimale. Jedenfalls ist die Tatsache, daß an den densimetrisch ermittelten Atomgewichten immer wieder bedeutende Korrekturen angebracht

[1]) Journ. Chim. phys. **19**, 135 (1921).
[2]) Journ. chem. Soc. **95**, 1633 (1909).
[3]) Journ. chim. phys. **8**, 289 u. 697 (1910).

Digitized by Google

werden müssen (Guye 1917: Br = 79,925; Guye 1919: Br = 79,920; Moles 1921: Br = 79,936) nicht gerade geeignet, das Vertrauen in diese Methode zu befestigen.

Baxter[1]) erkennt in einer jüngst erschienenen Arbeit die Exaktheit der Messungen der Genfer Schule an, glaubt aber, daß ihre Bedeutung für die Atomgewichtsbestimmung überschätzt werde. Zur Extrapolation der Grenzdichte eines Gases muß z. B. die reale Dichte bei drei Drucken in der Nähe von 1, $^2/_3$ und $^1/_3$ Atm. bestimmt werden. Sind diese Messungen mit einem Fehler von nur $^1/_{10000}$ behaftet, so kann beim Bromwasserstoff die Grenzdichte bis zu einem Betrag von $^7/_{10000}$ falsch werden, der im Atomgewicht des Broms eine Änderung von 0,056 Einheiten bewirkt. Man muß Baxter recht geben, wenn er meint, daß die densimetrischen Resultate als Kontrolle der gravimetrischen interessant seien, es aber nicht angehe, auf Grund der Gasdichtemessung von Halogenen oder Halogenwasserstoffen eine Änderung des Silberatomgewichts zu fordern, wie Guye dies tut.

Der bisher angenommene Wert für das Atomgewicht des Silbers basiert im wesentlichen auf der mit bewunderungswürdiger Präzision ausgeführten Synthese des Silbernitrats von Richards und Forbes unter Voraussetzung von N = 14,008. Die Bestimmung der Verhältnisse $LiClO_4/LiCl/AgCl/Ag$ durch Richards und Willard hatte allerdings den niedrigeren Wert Ag = 107,871 ergeben, der aber mit Recht bezweifelt werden darf, da das $LiClO_4$ nicht ganz wasser- und chloridfrei war. Baxter und Tilley fanden aus den Verhältnissen $J_2O_5/2Ag/2J$ abnorm niedrige Zahlen zwischen 107,850 und 107,864, die keine Anerkennung fanden, zumal sich aus der Kombination der beiden Verhältnisse $KClO_3/KCl$ (Stähler und Meyer) und KCl/Ag (Richards und Stähler) wieder Ag = 107,880 ergibt und Scheuer aus den Relationen $2Ag/SO_2/Ag_2SO_4/2AgCl$ Ag = 107,880 berechnet hatte.

Br = 79,916 folgt mit Ag = 107,880 aus den beiden von Baxter bestimmten Verhältnissen Ag/AgBr und AgBr/AgCl. Aus der großen Zahl von Metallbromidanalysen, die in den letzten Jahrzehnten von Richards, Baxter, Hönigschmid

[1]) Am. Soc. **44**, 601 (1922).

Digitized by Google

und ihren Mitarbeitern durch Bestimmung der Relationen MBr/AgBr und MBr/Ag ausgeführt wurden, lassen sich durch Kombination dieser beiden Verhältnisse gleichfalls Werte für Ag/Br ableiten. Eine Zusammenstellung aller dieses Verhältnis betreffenden Daten findet man in Clarkes „A Recalculation of the Atomic Weights", als deren allgemeines Mittel Clarke die Zahl 1/0,740800 berechnet, was mit Ag = 107,880 für Brom das Atomgewicht Br = 79,9175 ergibt.

Von den älteren direkten Bestimmungen ist besonders die *vollständige Synthese des Bromsilbers von Stas*[1]), dem Altmeister der Atomgewichtsforschung, interessant, die bisher die einzige in ihrer Art war und die um ihrer Methodik willen etwas näher betrachtet werden muß.

Zur Wägung des Broms diente ein pipettenartiges Glasgefäß, das vollständig mit Brom gefüllt und dann an der Lampe geschlossen wurde. Zur quantitativen Reduktion des gewogenen Broms wurde es zunächst in der Pipette durch Abkühlen gefroren, dann eine Pipettenspitze abgebrochen und unter eine Lösung von schwefliger Säure getaucht. Beim Erwärmen floß das Brom aus und sammelte sich unter der schwefligen Säure an, die es zu Bromwasserstoff reduzierte. Die der gewogenen Bromquantität entsprechende Silbermenge wurde dann mit einem Überschuß von einigen Milligrammen ausgewogen, in Salpetersäure gelöst und durch Eindampfen mit Schwefelsäure in Sulfat verwandelt. Die mit der Bromwasserstofflösung gefällte Sulfatlösung wurde nach einstündigem Schütteln, „afin de ramener à l'état de bromure le sulfate d'argent que le bromure d'argent entraîne toujours lorsqu'il est formé au sein d'un liquide contenant de l'acide sulfurique", im Wasserbad auf 50—75° erwärmt, um die Flüssigkeit zu klären. Stas fand, daß hierbei nicht zu hoch erhitzt werden darf: „Pour que celui-ci (le lavage du bromure) puisse s'exécuter convenablement, il faut que le bromure ait été le moins possible contracté par la chaleur, sans cela il ne se divise pas facilement et retient de l'acide sulfurique emprisonné dans les grumeaux".

Nachdem der Silberüberschuß in der klaren, überstehenden Flüssigkeit durch Titration mit einer zentinormalen Bromammoniumlösung bestimmt war, wurde der Niederschlag durch Dekantation mit warmem Wasser gewaschen, gesammelt, getrocknet und gewogen.

Das reine Brom gewann Stas aus käuflichem Kaliumbromid, das er durch Ausschütteln mit Bromwasser und Schwefelkohlenstoff zunächst von Jod befreite und dann mit Chlor in heißer, alkalischer Lösung zu Bromat oxydierte. Das chlorfrei krystallisierte Bromat wurde zum Teil durch Erhitzen in Bromid verwandelt und aus einem Bromid-Bromatgemisch das Brom nach Zusatz von Schwefelsäure abdestilliert. Die Entfernung der

[1]) Oeuvres complètes I, 588.

Digitized by Google

letzten Spuren Chlor erfolgte durch Auflösen in einer konz. Lösung von Calciumbromid und Wiederausfällen durch Verdünnen mit Wasser. Das Calciumbromid war aus einem kleinen Teil des Broms selbst durch Eintropfen in ammoniakalische Kalkmilch hergestellt worden. Zur Trocknung diente zunächst ein Gemisch von Calciumbromid und Calciumoxyd, dann im Luftstrom sublimiertes Phosphorpentoxyd und schließlich noch Bariumoxyd.

Die Resultate dieser Arbeit waren die folgenden:

Br i. V.	Ag i. V.	AgBr i. V.	Br/Ag	Br/AgBr
38,0445	51,3436	89,3780	0,740979	0,425659
40,7924	55,0615	95,8505	0,740851	0,425584
41,3437	55,8040	97,1450	0,740873	0,425588
35,8292	48,3620	84,1904	0,740854	0,425574

Bemerkenswert sind die großen Substanzmengen, mit denen Stas arbeitete; hierin liegt ein kardinaler Fehler fast aller seiner Bestimmungen. Er wollte durch genaue Wägung großer Substanzmengen die Wägungs- und sonstigen Versuchsfehler auf ein Minimum reduzieren, doch führte er, um nicht mit ungeheuren Flüssigkeitsmengen arbeiten zu müssen, seine Fällungen in zu konz. Lösungen aus und es war ihm deshalb nicht möglich, die ihm zum Teil bekannten, durch Adsorption oder Okklusion fremder Stoffe in den Niederschlägen entstehenden Fehler zu beseitigen. Die Fällung des Bromsilbers in schwefelsaurer Lösung ist zweifellos für Atomgewichtsbestimmungen ungeeignet. Stas wußte, daß es wegen der Schwerlöslichkeit des Silbersulfats dieses stark adsorbiert. Seine vollständige Entfernung aus dem Niederschlag gelang ihm indes sicherlich nicht. Ferner ist der Überschuß an schwefliger Säure nicht unbedenklich, und es müßte erst bewiesen werden, daß er sich dem Bromsilber gegenüber absolut indifferent verhält.

Brauner[1]) zeigte 1889, daß das nach der Methode von Stas dargestellte Brom eine Spur Bromoform enthält.

Was die Reinheit des Stasschen Silbers betrifft, so zeigten die Untersuchungen von Richards, daß es über 0,01 Proz. Verunreinigungen enthalten haben muß.

Die Einfüllung des Broms in die Pipette gibt weiterhin zu Bedenken Anlaß. Das getrocknete Brom muß dabei wieder Feuchtigkeit aus der Luft und besonders aus der Flamme aufnehmen, in die das Rohr beim Zuschmelzen gebracht wurde. Der Dampfdruck des festen Broms beträgt bei -20° noch

[1]) M. 10, 422 (1889).

Digitized by Google

etwa 15 mm Hg und beim Abbrechen der Pipettenspitze wird infolgedessen eine wägbare Quantität des gewogenen Broms verloren gehen.

Stas' Wert für Br/Ag ist nur wenig höher als der von Baxter gefundene. Man muß annehmen, daß sich verschiedene Fehler kompensierten, so die Unreinheit des Silbers und die Adsorption von Silbersulfat im Bromsilber mit einem Jod- und Feuchtigkeitsgehalt des Broms.

Gang der vorliegenden Untersuchung.

Zur vollständigen Synthese des Bromsilbers ist es erforderlich, reines und trocknes Brom zur sicheren Wägung zu bringen. Stas' Methode genügt den modernen Ansprüchen nicht mehr. Das sorgfältig gereinigte und getrocknete Brom wurde deshalb mit Hilfe einer ganz aus Glas bestehenden Hochvakuumapparatur in kleine Glaskugeln unter Ausschluß der Luft eingeschmolzen. Die Wägung einer solchen Kugel unter Berücksichtigung ihres Luftauftriebs ergab das Gewicht von Brom und Glas. Nun wurde die Kugel in einem starkwandigen Erlenmeyerkolben mit präzis eingeschliffenem Stopfen unter einer geeigneten Reduktionsflüssigkeit durch Schütteln zerbrochen, wobei das Brom quantitativ in Bromwasserstoffsäure überging. Um das Gewicht der Glasscherben festzustellen, wurde dann die Bromidlösung durch einen gewogenen Platin-Goochtiegel in einen Kolben hineinfiltriert, der zur Fällung des Bromsilbers dienen sollte. Durch Subtraktion des Glasgewichtes vom Gewicht der Kugel ergab sich das Gewicht des Broms. Die ihm entsprechende Menge reinsten Silbers wurde hierauf genauestens ausgewogen, in Salpetersäure gelöst und die Bromidlösung damit gefällt. Bei der nephelometrischen Bestimmung der Äquivalenz, sowie der Wägung des Silberbromidniederschlages wurde im wesentlichen nach den Methoden der Harvardschule verfahren.

Reduktion des Broms.

Die Auswahl eines Reduktionsmittels für das Brom mußte naturgemäß mit besonderer Sorgfalt erfolgen. Es war ein eingehendes Studium einer ganzen Reihe von Stoffen notwendig, ehe es gelang, in einer Ammoniumarsenitlösung ein Reduktionsmittel zu finden, das alle Anforderungen restlos erfüllte.

Digitized by Google

In erster Linie muß natürlich die Reduktion rasch und absolut quantitativ verlaufen; weiterhin darf aber auch der notwendige Überschuß an Reduktionsmittel Bromsilber oder eine schwach salpetersaure Silbernitratlösung nicht zu freiem Silber reduzieren oder dieser Überschuß muß sich leicht, d. h. rasch und ohne eine Fällungs- oder Filtrationsoperation entfernen lassen.

Ammoniak scheint auf den ersten Blick ein ideales Reduktionsmittel zu sein. Es reagiert bekanntlich mit Brom unter Bildung von Ammoniumbromid und freiem Stickstoff. Die Gasentwicklung erzeugt jedoch einen Überdruck im Reduktionskolben und beim Öffnen des Stopfens ist ein Verlust durch Verspritzen der Lösung unvermeidlich. Man kann diesem Übelstand leicht abhelfen, wenn man den Kolben vorher etwas evakuiert, zweckmäßig unter einer Glasglocke, in deren Tubus mit Gummistopfen ein verschiebbarer Glasstab eingesetzt ist, an dem der Stopfen des Kolbens aufgehängt ist. Ammoniak erwies sich aber trotzdem als unbrauchbar. Eine ziemlich beträchtliche Menge von Hypobromit hält sich noch tagelang in der Lösung und beim Ansäuern färbt sich letztere durch freies Brom stark gelb. Zusatz von Wasserstoffperoxyd oder Erwärmen verkürzte die Dauer der Reduktion nicht auf das gewünschte Maß.

Ätzalkalisches Wasserstoffperoxyd, wie es in der analytischen Chemie vielfach zur quantitativen Reduktion der Halogene dient, greift Glas stark an. Am Gewicht der Kugelfragmente ist dann eine verhältnismäßig große und daher auch etwas unsichere Korrektur anzubringen. Weiterhin wird aber die gelöste Kieselsäure vom Bromsilberniederschlag adsorbiert und erhöht dessen Gewicht.

Schweflige Säure kam aus den oben bei der Besprechung der Stasschen Arbeit angeführten Gründen nicht in Betracht.

Hydrazin reduziert zwar rasch und quantitativ und Hydrazinsalze verändern Bromsilber in salpetersaurer Lösung nicht, jedoch wirkt Platin auf die Reduktion von Silbernitratlösung durch Hydrazinnitrat katalytisch und die Siebplatte eines Platingoochtiegels, durch welchen jene Lösung filtriert wird, bedeckt sich mit metallischem Silber. Zur Oxydation des Hydrazinüberschusses in ammoniakalischer Lösung mit

Digitized by Google

Wasserstoffperoxyd muß sehr lange auf dem Wasserbad erhitzt werden, wobei wiederum Kieselsäure in Lösung geht.

Eine ammoniakalische Hydroxylaminlösung erwies sich als günstiger. Sie reduziert Brom momentan und absolut vollständig, der Überschuß des Hydroxylamins läßt sich leicht durch Wasserstoffperoxyd entfernen. Zum empfindlichen Nachweis des Hydroxylamins diente die Reaktion von Bamberger[1]), die auf der Violettfärbung des Ferrisalzes der Benzhydroxamsäure beruht. Es ergab sich, daß man bei Ausführung der Prüfung in einem hohen Mischzylinder und bei Vermeidung jedes Säureüberschusses noch 0,05 mg Hydroxylamin in 80 ccm Lösung auch bei Anwesenheit einer größeren Menge Wasserstoffperoxyd nachweisen kann. 0,5 g Hydroxylaminchlorhydrat in 1 Liter 0,05 n-Ammoniak waren durch die 1,5fache theoretische Menge Wasserstoffperoxyd in 1 Stunde quantitativ oxydiert. Die Lösung färbte sich beim Ansäuern nicht mehr gelb, bläute aber Jodkalistärkepapier sehr stark und Lunges Reagens erwies die Anwesenheit beträchtlicher Mengen salpetriger Säure.

Raschig[2]) zeigte nun, daß sich aus Nitrit und Wasserstoffperoxyd in saurer Lösung eine Persalpetersäure bildet, welche Bromwasserstoff zu Brom oxydiert, was weder die salpetrige Säure, noch das Wasserstoffperoxyd allein vermag. Da die Bedingungen zur Bildung der Persalpetersäure im vorliegenden Fall erfüllt waren, wurde die Lösung sorgfältig auf freies Brom geprüft: Ein durch die Lösung geleiteter Luftstrom strich über Filtrierpapierstreifen, die mit Schiffschem Aldehydreagens getränkt waren. 1 Tropfen Bromwasser in 4 Liter Wasser war auf diese Weise noch deutlich an der Violettfärbung des Reagenspapiers zu erkennen, während eine mit viel Nitrit versetzte, salpetersaure Kaliumbromidlösung keine Reaktion gab. Die Lösung, in der Brom durch Hydroxylamin reduziert und dieses dann wieder durch Wasserstoffperoxyd oxydiert worden war, gab eine ganz schwache Reaktion. Das Verfahren wurde deshalb aufgegeben.

Die Anwendung der phosphorigen Säure schien zum Ziel zu führen, da Baxter[3]) bei der Analyse von Phosphortrichlorid

[1]) B. **32**, 1803 (1899). [2]) B. **40**, 4585 (1907).
[3]) Am. Soc. **34**, 1644 (1912) und **34**, 259 (1912).

Digitized by Google

und -tribromid mit Lösungen gearbeitet hatte, die Halogenwasserstoff und phosphorige Säure enthielten. Bei Durchsicht der Baxterschen Arbeit fällt indes auf, daß der Titrationsendpunkt erst nach abnorm langer Zeit erreicht wurde und immer wieder kleine Mengen Silber zugesetzt werden mußten. Baxter oxydiert zwar die Hauptmenge der phosphorigen Säure durch Perhydrol und dann durch Salpetersäure, doch muß nach den unten gegebenen Befunden bezweifelt werden, daß sie bei der Fällung mit Silber vollständig entfernt war. Der Rest reduzierte offenbar langsam die Silberlösung.

Zur Untersuchung der Oxydationsgeschwindigkeit von phosphoriger Säure durch Wasserstoffperoxyd in ammoniakalischer Lösung wurde der Nachweis der phosphorigen Säure nach dem Verfahren von Blondlot-Dusart verwendet. Mit einem Platinbrenner ließen sich an der Grünfärbung der Wasserstoffflamme noch 0,01 mg phosphoriger Säure in 200 ccm Lösung erkennen. Die Aktivierung des reinen Zinks erfolgt am besten durch Zusatz von etwas Platinchlorwasserstoffsäure. Mit Platin legiertes Zink bewährte sich nicht so, mit Kupfer legiertes entwickelte bei Gegenwart von wenig phosphoriger Säure auffallenderweise gar keinen Phosphorwasserstoff. Eine Lösung aus 1000 ccm Wasser, 20 ccm 2 n-Ammoniak, 25 ccm 1,5 n-phosphoriger Säure und 50 ccm 1,5 n-Wasserstoffperoxyd (theoretisch 25 ccm) gab nach 72 Stunden noch eine sehr starke Reaktion auf phosphorige Säure. Die Verwendung dieses Reduktionsmittels kam daher nicht in Betracht.

Schließlich erwies sich eine ammoniakalische Ammoniumarsenitlösung als sehr geeignet. Sie reduziert Brom momentan, und der Überschuß der arsenigen Säure kann durch die berechnete Menge Wasserstoffperoxyd sofort entfernt werden. Das Brom reagiert dabei fast ausschließlich mit der arsenigen Säure und nur ein geringer Bruchteil oxydiert das Ammoniak, speziell jener, der beim Zertrümmern der Glaskugel in den Gasraum des Reduktionskolbens übergeht und dort mit gasförmigem Ammoniak sich umsetzt. Dieser Befund, der sich durch Titration des unverbrauchten dreiwertigen Arsens mit Kaliumbromat und Methylorange nach Györy ergab, ist für die Dosierung der Reduktionslösung von Wichtigkeit. Die anzuwendende

Digitized by Google

Menge arseniger Säure muß genügen, um alles Brom zu reduzieren. Eine rein wäßrige Arseniklösung würde zwar an und für sich den gleichen Dienst tun, doch ist es im Hinblick auf die geringe Löslichkeit des reinen Arseniks in reinem Wasser und die dadurch bedingte Verwendung großer Flüssigkeitsmengen bequemer, mit der konzentrierten ammoniakalischen Lösung zu arbeiten, die außerdem das verdampfte Brom sofort reduziert, das im ersten Fall durch Umschwenken wieder in Lösung gebracht werden muß. Die geringe Druckerhöhung, die bei Anwendung der ammoniakalischen Lösung infolge der Stickstoffentwicklung und der Reaktionswärme eintritt, treibt die Lösung in den Schliff des Reduktionskolbens hinein und kann beim Öffnen leicht ein Verspritzen der Lösung herbeiführen. Es wurde deshalb stets die Luft im Kolben vor dem Aufsetzen des Stopfens durch gelindes Erwärmen der Seitenwände etwas verdünnt. Eine nephelometrische Prüfung zeigte, daß unter diesen Bedingungen die obere Hälfte des Schliffes völlig frei von Lösung blieb.

Da das Ammoniak im wesentlichen nur zur Erhöhung der Löslichkeit des Arseniks dient, so wurde seine Menge möglichst beschränkt, um den Angriff auf die Glasfragmente zu vermindern. 1 Liter n-Ammoniak löst bei längerem Stehen in der Kälte 40 g Arsenik leicht auf; 50 ccm dieser Lösung reduzieren etwa 3 g Brom. Wie man sich leicht überzeugt, enthält die Lösung nach ihrer Oxydation durch die theoretische Brommenge auf 1 Mol NH_3 etwa 0,4 Mol H_3AsO_4 und 0,8 Mol HBr, reagiert also sauer. Dieser Umstand erlaubte, die Löslichkeit des Glases auf ein Minimum herabzudrücken, da die Kugeln nur im ersten Augenblick der Wirkung des Ammoniaks ausgesetzt waren.

Wie erwähnt, läßt sich der Überschuß der arsenigen Säure durch Wasserstoffperoxyd leicht entfernen. Eine eingehende Untersuchung, über die weiter unten berichtet werden soll, lehrte jedoch, daß dies unnötig ist. Ein geringer Überschuß von arseniger Säure in salpetersaurer Lösung zeigt innerhalb einiger Wochen keine merkbare Einwirkung auf Bromsilber oder gelöstes Silbernitrat.

Digitized by Google

Herstellung der Reagenzien.

Wasser: Das destillierte Wasser des Laboratoriums wurde zuerst mit alkalischem Permanganat mittels eines Kühlers aus Jenaer Normalgeräteglas und dann mit etwas Kaliumbisulfat mittels eines Zinnkühlers in ausgedämpfte Kolben aus Jenaglas destilliert. Die Kühler waren ohne Schliff oder Gummiverbindung in den verengten Hals der Destillationskolben eingesetzt.

Salpetersäure. „Chemisch reine Salpetersäure pro analysi" von Merck wurde aus Glaskolben, in deren verengten Hals direkt ein Quarzkühler eingesetzt war, destilliert. Das mittlere Drittel des Destillats erwies sich im Nephelometer als vollkommen halogenfrei.

Ammoniak: Konzentriertes, käufliches Ammoniak wurde, wiederum unter Vermeidung von Gummiverbindungen, durch einen Platinkühler destilliert. Das untere Ende des Kühlrohres tauchte in reines Wasser, das sich in einem eisgekühlten Platintopf befand.

Ammoniumarsenitlösung: Zur Herstellung des reinen Arseniks wurde Natriumarsenat mehrmals aus heißem Wasser umkrystallisiert, bis die nephelometrische Prüfung einer größeren Salzprobe keine Spur von Halogen mehr erkennen ließ. Alle Operationen wurden in Platingefäßen ausgeführt und die Entfernung der Mutterlauge erfolgte durch Zentrifugieren auf Platintrichtern. Die mäßig konzentrierte Lösung des Salzes wurde dann in einem geheizten Platintopf durch mehrtägiges Einleiten von gewaschenem Schwefeldioxyd reduziert, der ausgeschiedene Arsenik nach eintägigem Stehen in der Kälte auf Platintrichtern abzentrifugiert, intensiv mit Wasser gewaschen und getrocknet. Zur Entfernung eingeschlossenen Natriumsulfats diente die Sublimation bei 500° in einem Quarzrohr im Sauerstoffstrom. Der reine Arsenik wurde schließlich in reinem Ammoniak, das auf Normalität verdünnt war, in einem Platintopf gelöst und die Lösung durch einen Platingoochtiegel in den zur Aufbewahrung dienenden Quarzkolben filtriert.

Silber: Die konz. wäßrige Lösung von käuflichem Silbernitrat wurde mit reinster, konz. Salpetersäure gefällt und das feinkrystalline Salz noch viermal der gleichen Operation unterworfen. Das vorhandene Kupfer bleibt schon in der ersten Mutterlauge, die jedesmal in einer Platintrichterzentrifuge ab-

Digitized by Google

geschleudert wurde. Die verdünnte Lösung des reinen Silbernitrats wurde mit Ammoniumformiat, hergestellt aus frisch destillierter Ameisensäure und destilliertem Ammoniak, in der Hitze reduziert, das Silberpulver bis zum Verschwinden der Ammoniakreaktion gewaschen und getrocknet (Silber I).

Die Mutterlaugen von der Krystallisation des Silbernitrats wurden gleichfalls auf reines Silber verarbeitet. Fällung von Silberchlorid mit reiner Salzsäure, das mit viel Wasser durch Dekantation gewaschen, in Ammoniak gelöst, nochmals mit Salpetersäure gefällt wurde, und Reduktion mit Formaldehyd in alkalischer Lösung ergab ein Pulver von reinem Silber, das nur noch etwas unverändertes Silberchlorid enthielt, zu dessen Entfernung es mit Hilfe der Schüttelmaschine mit Ammoniak intensiv geschüttelt wurde, bis sich eine Probe in Salpetersäure klar löste (Silber II).

Die beiden Silberproben I und II wurden getrennt nach der folgenden Methode weiter gereinigt.

Das Metallpulver wurde zunächst auf Unterlagen aus reinstem Kalk mittels einer sorgfältigst gereinigten Gebläselampe zu großen Reguli zusammengeschmolzen, diese mit Wasser von anhaftendem Kalk befreit, geätzt und gewaschen. Sie wurden dann in einer salpetersauren Lösung eines der Reguli anodisch aufgelöst, während sich kathodisch an einem Draht aus reinem Silber das Metall wieder abschied, wobei stets eine Klemmenspannung von 1,4 Volt eingehalten wurde.

Das krystallisierte Silber wurde sorgfältig gewaschen, getrocknet und auf einer Unterlage von reinstem Kalk zu Reguli verschiedener Größe zusammengeschmolzen, und zwar in einem Strom von reinem, elektrolytisch entwickeltem Wasserstoff. Zur Herstellung der Unterlagen aus reinem Kalk wurde Calciumnitrat dreimal aus Wasser umkrystallisiert, mit destilliertem Ammoncarbonat gefällt, das Calciumcarbonat getrocknet und in großen unglasierten Porzellanschiffchen in trockenem Luftstrom calciniert. Hierzu diente ein innen unglasiertes Porzellanrohr, das mittels einer Wicklung von Nichromband elektrisch geheizt wurde. Ein Gemenge des geglühten Kalks mit einem Drittel seines Gewichtes an reinem entwässerten Calciumnitrat wurde in große Porzellanschiffchen eingestampft, so daß sie bis zum Rand gefüllt waren. Die Schiffchen mit Inhalt wurden nun neuerdings im Porzellanrohr geglüht, nachdem in die Oberfläche der Füllung einige Vertiefungen eingedrückt waren. In diese letzteren wurde dann das Silberpulver eingefüllt und im Wasserstoffstrom, der durch Elektrolyse von konz. Ätzkalilösung mit Nickelelektroden gewonnen, mit alkalischer Bleilösung intensiv gewaschen, mit konz. Schwefelsäure und geschmolzenem Ätzkali

Digitized by Google

getrocknet war, so lange erhitzt, bis alle Silberhäufchen zusammengeschmolzen waren. Der Schmelzvorgang konnte bequem durch ein Fensterchen beobachtet werden, das in geeigneter Weise in einen der beiden Stopfen eingefügt war, die zum Verschließen des Porzellanrohres dienten. Es waren dies Gummistopfen mit eingesetzten Kupferkühlern nach Hempel, die auch von außen dadurch gekühlt wurden, daß die Rohrenden mit wasserdurchflossenen Bleiröhren umwickelt waren.

Die erschmolzenen Silberreguli wurden nach der Abkühlung im Wasserstoff mit verdünnter Salpetersäure geätzt, gewaschen und bei 300° getrocknet. Zur Aufbewahrung diente eine Petrischale im Exsiccator über Ätzkali.

In allen Fällen wurden Reguli von verschiedener Größe im Gewicht von wenigen Zehntelmilligrammen bis zu 5 g hergestellt, so daß man stets mit etwa 4 Stück derselben, also mit verhältnismäßig kleiner Oberfläche, jede berechnete Silbermenge aussuchen konnte.

Brom: Reinstes Brom „Kahlbaum" wurde zur Entfernung vorhandenen Chlors aus einer konz. Lösung von Calciumbromid destilliert. Das Calciumbromid war durch Eintropfen eines Teils des Broms in ammoniakalische Kalkmilch hergestellt worden. Der reine Kalk stammte von der Herstellung der zum Schmelzen des Silbers verwendeten Kalkschiffchen. Zur Destillation diente ein Rundkolben mit eingeschliffenem Tropftrichter und rechtwinklig gebogenem Ableitungsrohr, das durch einen kleinen wasserdurchflossenen Kühlmantel lief und dessen Ende unter eisgekühltes, reinstes Wasser tauchte. Das Brom wurde in dem Maße, als es abdestillierte, durch den Tropftrichter unter die Calciumbromidlösung zugegeben.

Durch Eintropfen in eine heiße Lösung von Kaliumoxalat, das bis zur nephelometrischen Halogenfreiheit umkrystallisiert worden war, wurde nun das Brom zum Kaliumbromid reduziert. Während des Eindampfens der erhaltenen Kaliumbromidlösung wurden von Zeit zu Zeit durch Zusatz angesäuerter Permanganatlösung geringe Mengen Brom freigemacht, das etwa noch vorhandenes Jod entfernen mußte. Das auskrystallisierte Kaliumbromid wurde im Platintiegel geschmolzen, um Spuren organischer Substanzen, die noch zugegen sein konnten, zu zerstören. Aus diesem wohl sicher von Chlor und Jod freien Kaliumbromid wurde durch Bichromat und Schwefelsäure das Brom in Freiheit gesetzt. Das Bichromat war wiederholt umkrystallisiert worden, bis es nephelometrisch halogenfrei war

Digitized by Google

die Schwefelsäure wurde durch Destillation über Bichromat aus einer asbestverkleideten Retorte unter Verwerfung des halogenhaltigen Vorlaufs gereinigt. Die angewandte Menge des Bichromats war so berechnet, daß noch ein Viertel des Kaliumbromids unzersetzt blieb, das Brom also nochmals aus einer Kaliumbromidlösung abdestilliert werden konnte.

Das reine Brom wurde schließlich mit Wasser gewaschen und zuerst mit reinem geschmolzenen Calciumbromid, sodann zur Entfernung von Bromwasserstoff mit einem Gemisch von reinstem Calciumoxyd und -bromid getrocknet. Das Calciumbromid war in der schon geschilderten Weise aus reinstem, vollkommen halogenfreiem Kalk und dem schon gereinigten Brom hergestellt worden.

Vakuumdestillation des Broms.

Zur Vakuumdestillation und Einfüllung des Broms in die Glaskugeln diente der auf Seite 225 skizzierte Apparat, der ganz aus Glas bestand und im hoch evakuierten Teil keine Schliffe oder Hähne enthielt. Selbstverständlich waren alle Teile vor dem Verblasen einer peinlichen Reinigung unterzogen worden.

Um Brom ins Hochvakuum zu bringen, erscheint es als das Natürlichste, es stark abzukühlen und dann den Raum über ihm auszupumpen. Man wird flüssige Luft anwenden, damit der Dampfdruck möglichst niedrig ist und wird außerdem die Pumpe durch vorgelegte reduzierte Kupferspiralen oder dergleichen schützen. Die starke Abkühlung größerer Brommengen ist indes recht bedenklich, da die Ausdehnungskoeffizienten von Brom und Glas anscheinend ziemlich verschieden sind und die Gefäße deshalb leicht springen können. Es wurde deshalb wie folgt verfahren:

Das Brom befand sich zunächst in der Birne *D* und wurde von da unter dem Vakuum der Wasserstrahlpumpe W_1 nach *E* destilliert, wo sich etwas reinstes Calciumoxyd zur Entfernung der letzten Spuren Bromwasserstoff befand. Zu dieser Destillation wie auch zu allen folgenden genügte ein Erwärmen mit Wasser von 50° und Kühlung der Vorlage mit Eis. Ein Rückschlagventil *A*, sowie eine Sicherheitsflasche *B* boten Schutz vor einem Zurücksteigen des Pumpenwassers, die Röhre *C* mit

Digitized by Google

geschmolzenem Ätzkali hielt Wasserdampf zurück. Nachdem das Brom einen Tag lang mit dem Kalk in Berührung gewesen, wurde es auf die gleiche Weise in *F* über Phosphorpentoxyd kondensiert, das durch Sublimation aus einer Quarzröhre im Sauerstoffstrom gereinigt war. Die Glashähne in diesem Teil des Apparats waren mit Metaphosphorsäure geschmiert.

Die beiden Kondensationsbirnen *H* und *J* enthielten elektromagnetische Ventile, deren Einrichtung am besten bei *J* zu ersehen ist. Eine etwa 2 cm lange, feine Glasspitze sperrt zunächst die beiden Räume voneinander ab, die später in Verbindung stehen sollen. Die Öffnung geschieht durch Zertrümmerung der Spitze mittels eines Widders *w*, der in einem horizontalen Ansatzrohr liegt. Er besteht aus einem beiderseits zugeschmolzenen, starkwandigen Glasrohr, das einen eisernen Nagel enthält und wird mit Hilfe eines starken Elektromagneten gegen die Spitze gestoßen. Die Birne *H*, bei der das Ansatzrohr mit dem Widder senkrecht zur Zeichenebene liegt, war also zunächst durch das Ventil gegen den rechts folgenden Teil des Apparats vakuumdicht abgeschlossen.

Nach längerem Aufenthalt in *F* wurde nunmehr das Brom im Vakuum der Wasserpumpe durch *G* hindurch in die Birne *H* destilliert, die ebenfalls sublimiertes Phosphorpentoxyd enthielt. Hier erhitzte man es zu lebhaftem Sieden, währenddessen die Dämpfe mit der Pumpe W_1 abgesaugt und zum größten Teil in der Vorlage *G* durch energische Kühlung mit einem Acetonkohlensäuregemisch kondensiert wurden. Vorversuche hatten gezeigt, daß dabei aus dem Gefäß *H* durch den Bromdampf alle Luft ausgetrieben wird. Nach einiger Zeit wurde, ohne das Sieden zu unterbrechen, die Röhre bei *a* abgeschmolzen und das Brom dadurch luftfrei in *H* eingeschmolzen. Es blieb dain 3 Tage mit dem Phosphorpentoxyd in Berührung.

Unterdessen wurde die rechts an *H* sich anschließende, aber noch durch das Ventil bei *H* von ihm abgesperrte Apparatur mittels der aus Quarz bestehenden Quecksilberdampfstrahlpumpe *P* vollständig evakuiert. Das Vorvakuum erzeugte eine Wasserstrahlpumpe W_2, an die sich ein Rückschlagventil *X* und eine Sicherheitsflasche *V* anschlossen. Die Kaliröhre *R* hielt Wasserdampf zurück, das abgekürzte Barometer *Q* erlaubte, den Druck im Vorvakuum zu messen. *U* war eine mit destillierter

Digitized by Google

Schwefelsäure beschickte Gaswaschflasche, durch die man wieder trockne Luft in die Apparatur einlassen konnte.

Nach mehrstündigem Auspumpen, wobei einige Male die ganze Apparatur mit einem Bunsenbrenner ziemlich stark erhitzt worden war, um an der Innenwand adsorbierte Gasreste zu entfernen, wurde das Stocksche Quecksilberventil *N* geschlossen, die Pumpe abgestellt und nach einem Tag das Manometer *M* wieder mit dem daneben befindlichen Barometer verglichen, um zu kontrollieren, ob der Apparat überall luftdicht war. Das Gefäß *L* wurde währenddessen ständig mit flüssiger Luft gekühlt, um keine Quecksilberdämpfe nach *K* hinübergelangen zu lassen. Hierauf wurde der Kugelrechen *K* bei *b* von der Pumpe abgeschmolzen und auch die Nebenschlußleitung um das Ventil in *J* an der Stelle *c* unterbrochen, so daß jetzt die Birne *J* durch ihr Ventil vom Kugelrechen abgesperrt war. Einige Kugeln, die zu Blindversuchen verwendet werden sollten, wurden nun leer abgeschmolzen, dann öffnete man das Ventil bei *H*, destillierte das Brom vom Phosphorpentoxyd ab nach *J* und unterbrach die Verbindung zwischen *H* und *J* durch Abschmelzen bei *d*. Jetzt wurde das Ventil in *J* geöffnet, die Kugeln *K* der Reihe nach mit Brom gefüllt und vom Rechen abgeschmolzen. Über *J* befand sich eine 25 cm lange Säule mit massiven Glaskugeln, damit nicht etwa Phosphorpentoxyd oder Glassplitter beim Öffnen des Ventils in die Kugeln hinein gelangten.

Die Kugeln hatten einen Inhalt von 2 ccm und waren aus einem Glas gefertigt, das zur Herstellung von Röntgenröhren dient. Das Abschmelzen wurde jeweils dicht an der Kugel, und zwar in der Weise vorgenommen, daß keine Capillare entstand, die später das quantitative Auswaschen der Glasscherben erschwert hätte.

Wägung und Reduktion des Broms.

Zur Ausführung der Wägungen diente eine Mikroskop-Schnellwage von Kaiser und Sievers in Hamburg. Diese Wage, die zum erstenmal gelegentlich dieser Untersuchung in Verwendung genommen wurde, hat sich als ein ausgezeichnetes Präzisionsinstrument erwiesen, das allen Ansprüchen, die man an eine für Atomgewichtsbestimmungen dienende Wage stellen muß, voll gerecht wird. Die Empfindlichkeit beträgt mindestens 0,01 mg. Mit Hilfe des Mikroskops lassen sich mit Leichtigkeit Feinheiten bis zu 0,01 mg

Digitized by Google

in ganzen Graden an einer am Zeiger befestigten, also schwingenden Skala ablesen. Neben der hohen Empfindlichkeit zeichnet sich die Wage auch noch durch dauernde Konstanz aus, und zwar bei jeder Belastung, so daß, worauf es uns besonders ankommt, bei öfterer Wiederholung einer Wägung Differenzen nur innerhalb der Empfindlichkeitsgrenze beobachtet werden. Dank ihrem relativ kurzen Balken arbeitet sie sehr schnell. Einkerbungen des Wagebalkens ermöglichen ein präzises Aufsetzen des Reiters.

Der verwendete Gewichtssatz war aus Bergkrystall, nur die Bruchgramme bestanden aus Platin. Er wurde nach der Methode von Richards sorgfältig geeicht.

Alle Wägungen von Platintiegeln wurden mit Gegengewichten durch Substitution, d. h. mit Hilfe von Platintiegeln gleicher Form und Größe, die im Gewicht nur einige Zehntelmilligramme leichter als das Original waren, ausgeführt.

Sämtliche Wägungen wurden auf den luftleeren Raum reduziert. Zu diesem Zweck kamen folgende Vakuumkorrekturen in Anwendung:

	spez. Gew.	Vak.-Korr. für 1 g
Quarzgewichte	2,65	—
Silber	10,49	0,338 mg
Silberbromid	6,47	0,268 „

Für Glas ist die Vakuumkorrektur Null, da Glas und Quarz praktisch die gleiche Dichte haben.

Die Wägung der bromgefüllten Glaskugeln gestaltete sich folgendermaßen: Die Kugel, die in einem Körbchen aus Platindraht an der Wage aufgehängt war, wurde zunächst mit Messinggewichten tariert, hierauf entfernt und durch geeichte Quarzgewichte ersetzt, wobei man gleichzeitig Temperatur der Luft und Barometerstand notierte. Zur Umrechnung auf das Vakuum war es noch nötig, die Kugel unter Wasser zu wägen. Ein Glasbänkchen gestattete, ein Becherglas mit Wasser von gemessener Temperatur so über der Wagschale anzubringen, daß ihre Bewegungsfreiheit nicht beeinträchtigt war und die Kugel mit dem Drahtkörbchen in das Wasser tauchte. Das Gewicht dieses letzteren allein unter Wasser bei gleicher Tiefe des Eintauchens wurde zum Schluß noch ermittelt. Diese beiden letzteren Wägungen wurden mit Messinggewichten vorgenommen und waren wegen der Adhäsion des Wassers am Platindraht nur roh, bis auf etwa 1 mg auszuführen, doch genügt dies voll-

Digitized by Google

ständig, da einem Gewichtsverlust von dieser Größe eine Vakuumkorrektur von nur 0,001 mg entspricht.

Bezeichnet man nun mit

P_1 das Gewicht der Kugel, gewogen mit Quarzgewichten in Luft,

P_2 das Gewicht der Kugel, gewogen mit Messinggewichten in Wasser,

l die Dichte der Luft bei der Wägung,

w die Dichte des Wassers bei der Wägung,

q die Dichte des Quarzes,

m die Dichte des Messings und

v das Volumen der Kugel,

so ergeben die Wägungen die beiden Gleichungen für das Gewicht P der Kugel im Vakuum:

$$P - v.l = P_1\left(1 - \frac{l}{q}\right),$$

$$P - v.w = P_2\left(1 - \frac{l}{m}\right),$$

aus denen sich durch Elimination von v ergibt:

$$P = \frac{1}{1 - \frac{l}{w}}\left[P_1\left(1 - \frac{l}{q}\right) - P_2\frac{l}{w}\left(1 - \frac{l}{m}\right)\right].$$

Wegen der Kleinheit von l kann man $\frac{1}{1 - \frac{l}{w}} = 1 + \frac{l}{w}$ setzen und alle Potenzen von l vernachlässigen, so daß sich schließlich ergibt:

$$P = P_1 + \frac{l}{w}\left[P_1\left(1 - \frac{w}{q}\right) - P_2\right].$$

Die Dichte der Luft wurde nach der Formel berechnet:

$$l = \frac{0{,}001293}{1 + 0{,}00367\,t} \cdot \frac{B}{760},$$

wobei B den reduzierten Barometerstand und t die Lufttemperatur bedeutet. Sie gilt für trockne Zimmerluft mit 0,06 Vol.-Proz. Kohlendioxyd. Die Luftfeuchtigkeit wurde dabei nicht berücksichtigt; man überzeugt sich leicht, daß sie keine große Rolle spielt. Ist nämlich die Dichte der trocknen Luft l_t, die einer feuchten Luft mit f Proz. Wasserdampf l_f, so gilt annähernd

$$l_f = l_t - \frac{f}{100\,000}.$$

Digitized by Google

Nun konnten im vorliegenden Fall nur größere Schwankungen des Feuchtigkeitsgehaltes das Resultat merklich beeinflussen, da bei der Ermittlung der Glaslöslichkeit Blindversuche mit leeren Kugeln in der gleichen Weise wie mit bromgefüllten ausgeführt wurden und in der so ermittelten Korrektur implicite eine solche für den kleinen, konstanten Fehler der Luftdichte enthalten ist. Übrigens verändert nach der oben gegebenen Formel ein Gehalt von 1 Proz. Wasserdampf nach der letzten Formel die Dichte nur um eine Einheit der 5. Dezimale, was im ungünstigsten Fall, bei einem Kugelvolum von 2 ccm und einem Gewicht von 2 g einen Fehler von rund 1/100 mg im Bromgewicht bedingt.

Die erwähnten Blindversuche und später auch die Synthesen selbst zeigten, daß sich das Glasgewicht der verwendeten Kugeln zwischen 0,3 und 0,5 g bewegte, so daß sich die maximale Brommenge aus dem Kugelgewicht durch Abzug von 0,2 g schätzen ließ und für die Reduktion des Broms nur ein sehr geringer Überschuß an arseniger Säure angewandt werden konnte.

Die Zertrümmerung der Kugeln unter der Ammoniumarsenitlösung erfolgte in einem starkwandigen, ausgedämpften Erlenmeyerkolben aus Jenaer Glas von 1 Liter Inhalt, der mit präzise eingeschiffenem Stopfen versehen war. Nachdem sich eine geringe Menge von Ammoniumbromiddämpfen noch in der Flüssigkeit gelöst hatte, wurden die Glasfragmente quantitativ auf einem gewogenen Platin-Goochtiegel gesammelt und die Lösung in einem 3 Liter fassenden Jenaer Erlenmeyerkolben mit präzis eingeschliffenem Stopfen filtriert. Letzterer stand dabei unter einer Glasglocke, die evakuiert werden konnte und in deren oberen Tubus ein Vorstoß eingesetzt war, der den Tiegel aufnahm. Das Ablaufrohr dieses Vorstoßes war etwas gebogen und sein schräg abgeschliffenes Ende lag unter stumpfem Winkel an der Innenwand des die Lösung aufnehmenden Kolbens an, so daß kein Verspritzen eintrat. Die Glasscherben wurden nun über Nacht in einem elektrisch geheizten Porzellantrockenofen bei 300° getrocknet und nach 2stündigem Stehen im Exsiccator neben der Wage gewogen.

An ihrem Gewicht ist eine Korrektur für die Löslichkeit des Glases anzubringen. Um sie zu ermitteln, wurden Blind-

Digitized by Google

versuche mit den zuerst von der Destillationsapparatur abgeschmolzenen luftleeren Kugeln ohne Bromfüllung ausgeführt und zwar unter den gleichen Umständen wie bei den eigentlichen Synthesen. Weil nun die Reaktion der Ammoniumarsenitlösung bei der Einwirkung des Broms von alkalisch nach sauer umschlägt, so wurden die leeren Kugeln zuerst 2 Minuten lang in verdünntem Ammoniak gebadet und dann im Reduktionskolben unter ganz schwach angesäuertem Wasser durch Schütteln zerbrochen.

Die Resultate von 4 Versuchen waren die folgenden:

Gewicht der Kugel im Vakuum	Gewicht der Scherben im Vakuum	Gewichtsverlust
0,33924	0,33920	0,00004
0,47765	0,47759	0,00006
0,44676	0,44671	0,00005
0,55493	0,55491	0,00002
	Mittel	0,00004

Das Gewicht des Kugelglases ist demgemäß um 0,04 mg größer als das der Scherben P_3, und das Gewicht des Broms wird daher

$$\text{Brom i. Vak.} = P_1 - P_3 - 0{,}00004 + \frac{l}{w}\left[P_1 \cdot \frac{2{,}65 - w}{2{,}65} - P_2\right].$$

Fällung, Titration und Filtration.

Der nächste Schritt bestand in der Berechnung derjenigen Menge Silber, die notwendig war, um in der Lösung des gewogenen Broms das Bromion quantitativ zu fällen, wobei zunächst das bisher geltende Atomgewicht des Broms Br = 79,916 zugrunde gelegt wurde, das sich dann auch als richtig erwies. Diese Silbermenge wurde genauestens mit Quarzgewichten durch Substitution ausgewogen, wobei besonders darauf geachtet wurde, daß möglichst wenig Reguli zur Verwendung kamen, was durch richtige Auswahl zu erzielen war. *Die gewogene Silbermenge wich von der berechneten nie um mehr als 0,1 mg ab.* Sie wurde in einem 1 Liter fassenden Erlenmeyerkolben mit eingeschliffenem4-Kugelrohr unter gelindem Erwärmen auf der elektrischen Heizplatte in 50 ccm Salpetersäure vom spez. Gew. 1,2 gelöst. Nach der

Digitized by Google

Vertreibung der gelösten Stickoxyde wurde auf 750 ccm verdünnt und die Lösung quantitativ zu jener des Broms überführt.

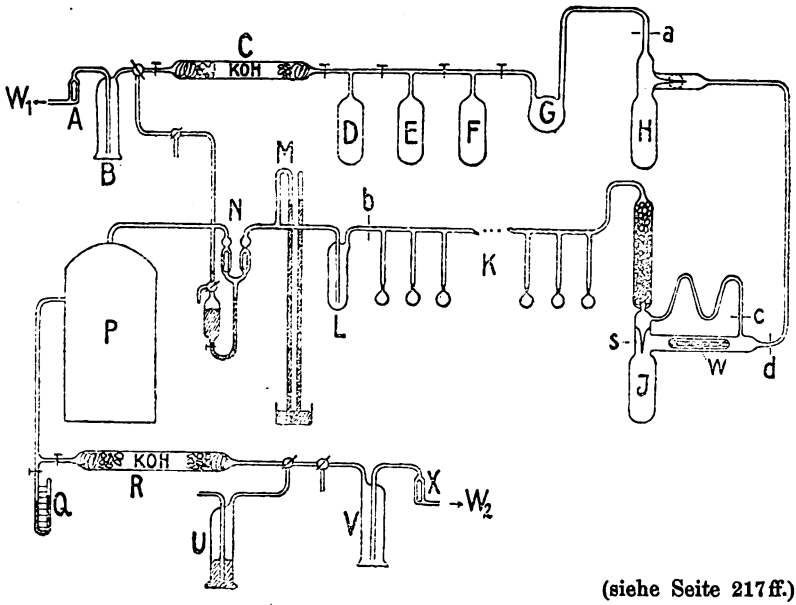
Nach vollendeter Fällung wurde der verschlossene Kolben 15 Minuten lang geschüttelt, dann über Nacht stehen gelassen, nochmals geschüttelt und am zweiten Tage nephelometrisch untersucht. Zu diesem Zweck brachte man in 2 Reagenzgläser, deren Boden zur Vermeidung störender Reflexe mit Asphaltlack überzogen war, je 25 ccm der klaren Lösung, gab zur einen Probe 1 ccm einer Silberlösung 1:1000 und zur anderen 1 ccm einer äquivalenten Kaliumbromidlösung und rührte die Lösungen mit Glasrührern gut durch. Da sich gezeigt hatte, daß die Fällung des gelösten Bromsilbers durch Silber- und Bromion mit verschiedener Geschwindigkeit erfolgt, so konnte der nephelometrische Vergleich erst nach mehrstündigem Stehen vorgenommen werden. War eines der beiden Ionen in der Fällungslösung im Überschuß, so wurde eine gemessene Menge des anderen aus einer Standardlösung 0,1:1000 zugefügt, der Fällungskolben gut durchgeschüttelt und am nächsten Tage wiederum eine Probe zur nephelometrischen Prüfung der Äquivalenz entnommen. Bei keiner der Synthesen wurde mehr als 0,1—0,2 mg Silber oder die äquivalente Menge Bromion zugefügt. Dieser Umstand verdient deshalb hervorgehoben zu werden, weil mit der Entfernung vom Äquivalenzpunkt offenbar der durch die Probenahme bedingte Fehler zunimmt. War das Ende erreicht, so wurde durch weiteren Zusatz absichtlich etwas übertitriert und dann durch Rücktitration mit dem entgegengesetzten Ion der Äquivalenzpunkt auch von der anderen Seite scharf bestimmt. Es gelang auf diese Weise, die Silbermenge bis auf einige 1/100 mg sicher zu fassen.

Nach Beendigung der Titration wurde für jedes Liter der Lösung ein Überschuß von 0,01 g Silber zugefügt, wodurch das noch in Lösung befindliche Silberbromid ausfiel. Dann wurde gut durchgeschüttelt und nach 48stündigem Stehen durch einen gewogenen Platin-Goochtiegel mit breitem Rand filtriert. Der Niederschlag wurde im Kolben mit viertelprozentiger Salpetersäure durch zehnmalige Dekantation gewaschen, dann in den Tiegel gespült und mindestens 14 Stunden im elektrisch geheizten Porzellantrockenofen bei 300° getrocknet. In einzelnen Fällen wurde er nach der Wägung zur Kontrolle im Porzellantiegel

Digitized by Google

geschmolzen, wobei sich höchstens ein minimaler Gewichtsverlust von wenigen 1/100 mg ergab. Stets war die Schmelze vollkommen klar und durchsichtig, ein Beweis für die Reinheit des Silberbromids.

Für die im Waschwasser gelöste Bromsilbermenge wurde eine in früheren Untersuchungen gefundene Durchschnittskorrektur von 0,13 mg AgBr in Anrechnung gebracht, deren Größe durch nephelometrischen Vergleich einiger Waschwasserproben mit Standard-Bromsilberlösungen nochmals bestätigt wurde.



(siehe Seite 217 ff.)

Nachweis der Indifferenz eines Überschusses an arseniger Säure.

Wie erwähnt, beeinflußt ein mäßiger Überschuß an arseniger Säure unter den gewählten Arbeitsbedingungen die Resultate in keiner Weise. Der strenge Beweis hierfür wurde durch Bestimmung der beiden Verhältnisse KBr/Ag und KBr/AgBr geführt, wobei man den zu fällenden Kaliumbromidlösungen arsenige Säure und Arsensäure zusetzte. Da es nicht darauf ankam, daß die erwähnten Verhältnisse absolut richtig bestimmt wurden, sondern nur eine etwaige Änderung dieser Werte durch den Arsenikzusatz konstatiert werden sollte, so konnte

Digitized by Google

ein unreines Kaliumbromid Verwendung finden, das mit und ohne diesen Zusatz analysiert wurde. Es mußte nur homogen sein, damit verschiedene Proben die gleiche Zusammensetzung hatten.

Das reinste Kaliumbromid des Handels wurde daher einmal umkrystallisiert und dann in einem Platinschiffchen im Stickstoffstrom geschmolzen. Hierzu fand der von Hönigschmid schon öfter beschriebene[1]) Quarzapparat Verwendung, der es erlaubte, das Salz in einem Strom von reinem und trocknem Stickstoff zu schmelzen und dann in einem Strom von trockner Luft in sein Wägeglas einzuschließen, ohne daß es mit der feuchten Außenluft in Berührung kam. Es wurde im Fällungskolben in einem halben Liter Wasser gelöst, mit Ammoniumarsenit- und Natriumarsenatlösung versetzt, durch 20 ccm konzentrierter Salpetersäure, die auf 250 ccm verdünnt war, wieder angesäuert und mit der berechneten Menge Silber gefällt. Eine zuerst ausgeführte rein gravimetrische Analyse des Bromids wurde dieser Rechnung zugrunde gelegt. Im übrigen gestaltete sich die Durchführung der Analysen wie oben beschrieben. Die Resultate waren folgende:

Verhältnis KBr/Ag.

KBr im Vakuum	Ag im Vakuum	KBr/Ag	Atomgew. d. Kaliums	Zugesetzt g	
				As_2O_3	$NaH_2AsO_4 . 12H_2O$
3,22161	2,92003	1,10328	39,106	—	—
5,61118	5,08581	1,10330	39,108	—	—
4,65376	4,21806	1,10329	39,107	2	5
4,64631	4,21126	1,10331	39,109	2	10

Verhältnis KBr/AgBr.

KBr im Vakuum	AgBr im Vakuum	KBr/AgBr	Atomgew. d. Kaliums	Zugesetzt g	
				As_2O_3	$NaH_2AsO_4 . 12H_2O$
3,22161	5,08317	0,633780	39,105	—	—
5,61118	8,85354	0,633778	39,105	—	—
4,65376	7,34295	0,633773	39,104	2	5
4,64631	7,33116	0,633776	39,105	2	10

[1]) Vgl. z. B. Hönigschmid und Birckenbach, B. 54, 1873 (1921).

Digitized by Google

Aus diesen Zahlen geht hervor, daß ein Zusatz von 2 g Arsenik keinen Einfluß auf die Resultate ausübt. Eine nach 10 Wochen vorgenommene Kontrolle einer austitrierten Lösung ergab nicht die geringste Änderung des nephelometrischen Endpunktes.

Resultate.

In den nachfolgenden Tabellen sind alle ausgeführten Synthesen zusammengestellt:

Tab. A. Verhältnis Br/Ag.

Nr.	Br im Vakuum	Ag im Vakuum	Br/Ag	Atomgewicht des Broms
1	2,85107	3,84869	0,740790	79,916
2	3,58674	4,84186	0,740777	79,915
3	3,14241	4,24203	0,740780	79,915
4	2,20924	2,98220	0,740809	79,918
5	4,20716	5,67931	0,740787	79,916
6	4,50795	6,08542	0,740779	79,915
7	4,16666	5.62468	0,740782	79,916
8	1,68886	2,27984	0,740780	79,915
9	4,47534	6,04125	0,740797	79,917
10	2,28987	3,09116	0,740780	79,915
	33,12530	44,71644	0,740786	79,916

Tab. B. Verhältnis Br/AgBr.

Nr.	Br im Vakuum	AgBr im Vakuum	Br/AgBr	Atomgewicht des Broms
2a	3,58674	8,42862	0,425543	79,915
3a	3,14241	7,38447	0,425543	79,915
4a	2,20924	5,19147	0,425552	79,918
5a	4,20716	9,88640	0,425550	79,917
6a	4,50795	10,59330	0,425547	79,916
7a	4,16666	9,79138	0,425544	79,915
8a	1,68886	3,96868	0,425547	79,916
9a	4,47534	10,51660	0,425550	79,917
	27,98436	65,76092	0,425547	79,916

Zu Tab. A. Es vereinigten sich also insgesamt 33,12530 g Brom mit 44,71644 g Silber, woraus sich das Verhältnis Br/Ag

Digitized by Google

zu 0,740786 und mit Ag = 107,880 das Atomgewicht des Broms zu Br = 79,916 ± 0,0008 berechnet.

Das extreme Verhältnis der angewandten Sustanzmengen beträgt $P_1 : P_2 = 1 : 2{,}7$, die maximale Abweichung der Einzelresultate $\Delta_1 = 0{,}38 : 10000$ (1 : 27000), der mittlere Fehler der Einzelbestimmungen $\Delta_2 = 0{,}13 : 10000$ (1 : 76000), der mittlere Fehler des Mittelwertes $\Delta_3 = 0{,}04 : 10000$ (1 : 240000).

Zu Tab. B. Es vereinigten sich also insgesamt 27,98436 g Brom mit Silber zu 65,76092 g Bromsilber, woraus sich das Verhältnis Br/AgBr zu 0,425547 und mit Ag = 107,880 das Atomgewicht des Broms zu Br = 79,916 ± 0,0009 berechnet.

Das extreme Verhältnis der angewandten Substanzmengen betrug $P_1 : P_2 = 1 : 2{,}7$, die maximale Abweichung der Einzelresultate $\Delta_1 = 0{,}38 : 10000$ (1 : 27000), der mittlere Fehler der Einzelbestimmungen $\Delta_2 = 0{,}14 : 10000$ (1 : 71000), der mittlere Fehler des Mittelwertes $\Delta_3 = 0{,}05 : 10000$ (1 : 200000).

Die Übereinstimmung der beiden für die Verhältnisse Br/Ag und Br/AgBr gefundenen Werte ist vollkommen; berechnet man Br/AgBr aus Br/Ag = 0,740786, so ergibt sich dafür die Zahl 0,425547, die oben als Mittel der direkten Bestimmungen gefunden wurde.

Für das von Baxter[1]) bestimmte Verhältnis Ag/AgBr berechnet sich aus obigen Analysen der Wert 0,574453, welcher mit der von diesem Forscher gefundenen Zahl vollkommen identisch ist.

Auf Grund dieser Resultate darf wohl das Atomgewicht des Broms

Br = 79,916

als vollkommen gesichert gelten, wenn man Ag = 107,880 setzt.

Die Präzision der vorliegenden Untersuchung läßt sich sehr gut nach der folgenden Tabelle beurteilen, welche die Summe von gewogenem Brom und gewogenem Silber dem gefundenen Bromsilber gegenüberstellt.

Im Mittel ist also bei der Bildung von rund 66 g Bromsilber ein Gewichtsverlust von 0,03 mg zu konstatieren, was innerhalb der Versuchsfehler liegt. Die Fehlergrenze bei Landolts Prüfung des Gesetzes der Erhaltung der Masse war

[1]) Am. Soc. 28, 1322.

Digitized by Google

ebenso groß. Im vorliegenden Fall übersteigen zwar die Einzelfehler diesen Betrag etwa um das Doppelte, doch muß berücksichtigt werden, daß Landolt seine Umsetzungen in geschlossenen Gefäßen ausführte, während hier mit den reagierenden Stoffen eine ganze Reihe von Überführungsoperationen vorgenommen wurde.

Nr.	Br im Vakuum	Ag im Vakuum	Br + Ag	AgBr im Vakuum	Differenz
2	3,58674	4,84186	8,42860	8,42862	+ 0,00002
3	3,14241	4,24203	7,38444	7,38447	+ 0,00003
4	2,20924	2,98220	5,19144	5,19147	+ 0,00003
5	4,20716	5,67931	9,88647	9,88640	− 0,00007
6	4,50795	6,08542	10,59337	10,59330	− 0,00007
7	4,16666	5,62468	9,79134	9,79138	+ 0,00004
8	1,68886	2,27984	3,96870	3,96868	− 0,00002
9	4,47534	6,04125	10,51659	10,51660	+ 0,00001
	27,98436	37,77659	65,76095	65,76092	− 0,00003

Die Tabelle läßt auch interessante Schlüsse auf die Reinheit des Atomgewichtssilbers zu. Gelöste oder adsorbierte Gase, ferner Fremdmetalle, wie z. B. Kupfer oder Blei, würden ja beim Bromsilber nicht mitgewogen werden, so daß dessen Gewicht immer kleiner sein müßte als die Summe von Brom und Silbermetall. Die Differenzen sind nun teils positiv, teils negativ und ihr Mittel geht über die Größenordnung eines Versuchsfehlers nicht hinaus. Selbst wenn man den extremsten Fall bei Synthese 5, der nach Größe des Mittels sicherlich durch Versuchsfehler entstellt ist, herausgreift, würde sich nur ein Gehalt von 0,0012 Proz. Verunreinigungen im Silber berechnen, während im Mittel diese Zahl auf den verschwindenden Betrag von 0,00008 Proz. herabsinkt. Nach Guye hätte aber das Silber etwa 0,094 Proz. Gase gelöst und 0,002 Proz. adsorbiert. Guyes Zahlen mögen für das von ihm untersuchte käufliche Silber Geltung haben, für das bei der vorliegenden Untersuchung verwendete hochgereinigte Metall müssen sie auf Grund der obigen Resultate abgelehnt werden.

Auch die Reinheit des angewandten Broms erfährt durch die Synthesen selbst eine zuverlässige Prüfung. Die Kugeln wurden in der Reihenfolge ihrer Füllung verarbeitet,

Digitized by Google

und die oben gegebenen Zahlen für das Atomgewicht des Broms lassen keinen Gang erkennen, wie er sich für die verschiedenen Destillationsfraktionen eines uneinheitlichen Materials einstellen müßte. Dies ist um so wichtiger, als das zu Atomgewichtsbestimmungen nach der Halogenidmethode dienende Brom im wesentlichen auf gleiche Weise gereinigt zu werden pflegt.

Zusammenfassung.

Es wurde eine exakte Methode zur Vereinigung einer gewogenen Quantität reinsten Broms mit der dazu genau ausgewogenen, äquivalenten Menge reinsten Silbers ausgearbeitet.

Aus den ermittelten Verhältnissen Br/Ag und Br/AgBr ergibt sich in vollkommener Übereinstimmung das Atomgewicht des Broms zu

$$Br = 79{,}916,$$

wenn jenes des Silbers zu 107,880 angenommen wird. Dieser Wert ist identisch mit der bisher geltenden Zahl.

Guyes Erklärung für die Differenzen der densimetrisch und gravimetrisch bestimmten Halogenatomgewichte muß auf Grund der vorliegenden Versuche abgelehnt werden. Das Standardsilber für Atomgewichtsbestimmungen ist praktisch als rein anzusehen.

Studien über Acetylbestimmung und Methylierung;

von *Karl Freudenberg.*

[Aus den Chemischen Instituten der Universität Freiburg i. B. und der Technischen Hochschule Karlsruhe.]

(Eingelaufen am 16. Mai 1923.)

I. Acetylbestimmung.

(Bearbeitet von *Max Harder.*)

Dank den grundlegenden Arbeiten von S. Zeisel und von J. Herzig verfügen wir heute über zuverlässig arbeitende Verfahren zur Bestimmung der an Sauerstoff und Stickstoff gebundenen Alkyle. Im Gegensatze dazu hat sich für die Acetylbestimmung noch keine allgemein verwendete Form durchgesetzt. Wenn wir hier ein weiteres Verfahren empfehlen, so sehen wir

Digitized by Google

davon ab, ihm im voraus allgemeine Gültigkeit zuzuschreiben; immerhin birgt es einige Vorteile in sich, die anderen Verfahren abgehen.

Unsere Acetylbestimmung schließt sich an ein von A. G. Perkin[1]) empfohlenes Verfahren an; dieser Autor erwärmt die alkoholische Lösung der Acetylverbindung mit Schwefelsäure, destilliert den durch Umesterung entstandenen Essigester ab und titriert ihn nach alkalischer Verseifung. Das Verfahren hat sich nicht eingebürgert, zur Hauptsache wohl aus dem Grunde, daß vielfach starke Verkohlung eintritt und Zersetzungsreaktionen das Ergebnis unsicher machen. Wir haben statt der Schwefelsäure die gleichfalls für Acetylbestimmungen, allerdings in anderem Zusammenhange[2]), bereits empfohlenen aromatischen Sulfosäuren, insbesondere Toluolsulfosäure, angewendet; sie bewirken die Umesterung genügend schnell, geben weit weniger Anlaß zu Verkohlung oder Nebenreaktionen und zeichnen sich in ihrer Mischung mit Alkohol durch ein außerordentliches Lösungsvermögen aus. Dieser letztere Umstand ist ein unbestreitbarer Vorzug. Wir haben das Verfahren in erster Linie an acetylierten Zuckern und Gerbstoffen erprobt, weil auf diesem Gebiete die größten Schwierigkeiten liegen wegen der Neigung dieser Stoffe, mit Säuren oder Alkalien flüchtige, saure Zersetzungsprodukte zu liefern.

Die Bestimmung einschließlich Wägung und Titration dauert für O-Acetyl ungefähr 2 Stunden, für N-Acetyl etwa 1 Stunde länger; der Fehler bewegt sich normalerweise zwischen — 0,1 bis + 0,4 Proz. um den berechneten Wert. Halogenhaltige Substanzen werden in Gegenwart von toluolsulfosaurem Silber zersetzt. Dieses läßt sich leicht durch Vermengen nicht zu verdünnter wäßriger Lösungen von Silbernitrat und Toluolsulfosäure gewinnen. Das entstandene Halogensilber kann für sich gewogen werden.

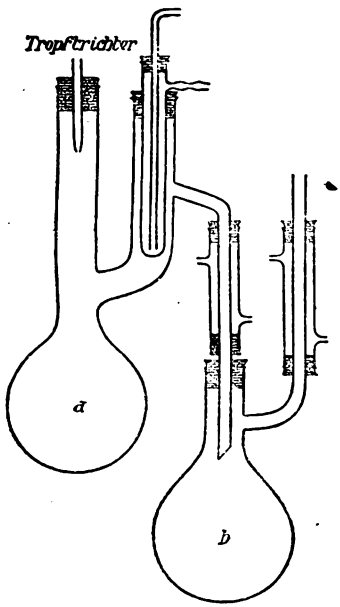
Zur Acetylbestimmung dient die abgebildete, aus Laboratoriumsmitteln herstellbare Vorrichtung. Der Kolben *a* hat 100, *b* 150 ccm Inhalt. Das absteigende Ansatzrohr des oberen Kolbens und das aufsteigende des unteren muß mindestens 5 mm

[1]) Soc. 87, 107 (1905).

[2]) Vgl. H. Meyer, Analyse und Konstitutionsermittlung, 4. Aufl. Berlin 1922, S. 677.

Digitized by Google

lichte Weite haben. Der obere Kolben wird mit 0,3—0,4 g Substanz, 30 ccm absolutem Alkohol, 5 g p-Toluolsulfosäure und einigen Siedesteinchen beschickt. Der untere enthält 10 ccm absolutem Alkohol und wird mit Wasser gekühlt. Zunächst wird der im Destillationshals des oberen Kolbens angebrachte kleine Kühler in Betrieb gesetzt und der obere Kolben in heißes Wasser gestellt. Dann wird der Kühler entleert und der Kolbeninhalt abdestilliert. Sobald dies geschehen ist, wird von dem im Tropftrichter befindlichen Alkohol (40 ccm) ein Teil zugegeben und abdestilliert. Zugabe und Destillation werden noch einmal wiederholt. Dabei sind folgende Zeiten einzuhalten:



10 Min. kochen; Kühler in Betrieb; Bad 100° (bei N-Acetyl 45 Min.). Die Badtemperatur beträgt für alle folgenden Operationen bei O-Acetyl 95°, bei N-Acetyl 100°.

15 Min. abdestillieren bei entleertem Kühler. Danach 20 ccm Alkohol zufließen lassen und

10 Min. kochen am Rückflußkühler (bei N-Acetyl 30 Min.)

10 Min. abdestillieren; bei entleertem Kühler.

15 Min. lang 20 ccm Alkohol zutropfen lassen und gleichzeitig abdestillieren bei leerem Kühler;

10 Min. weiter abdestillieren bei leerem Kühler.

Die hier für O-Acetyl angegebenen Zeiten und Temperaturen müssen nur bei zuckerhaltigen Stoffen streng eingehalten werden. Bei O-Acetylbestimmungen an Substanzen, die nicht der Zuckergruppe angehören, dürfen die Zeiten den für N-Acetyl angegebenen angenähert werden.

Sobald die Destillation beendet ist, werden durch das aufgerichtete Ansatzrohr des unteren Kolbens 30 ccm n/5-Natrium-

Digitized by Google

hydroxydlösung[1]) zugegeben. Während die Temperatur des oberen Kolbens auf 80° gehalten wird, ersetzt man das kalte Bad des unteren Kolbens durch ein heißes und hält es 10 Minuten lang im Sieden. Nach Entfernen dieses Bades und Erkalten des unteren Kolbens wird dieser abgenommen, sein Inhalt mit 30 ccm Wasser versetzt und im Kolben bei Gegenwart von Phenolphtalein mit n/5-Schwefelsäure titriert. Vor Beginn einer Versuchsreihe sind blinde Versuche nötig zwecks Prüfung der verwendeten Reaktionsmittel.

Beispiele.

0,3623 g Pentacetyl-catechin Verbr. 18,20 ccm n/5-NaNH.
$C_{15}H_9O_6 \cdot (C_2H_3O)_5$ (500,19) Ber. 5 C_2H_3O: 43,01 % Gef. 43,22 %

0,3658 g Pentacetyl-glucose Verbr. 23,55 ccm n/5-NaOH.
$C_6H_7O_6 \cdot (C_2H_3O)_5$ (390,18) Ber. 5 C_2H_3O: 55,13 % Gef. 55,40 %

0,3606 g Acetanilid Verbr. 13,39 ccm n/5-NaOH.
$C_6H_6N \cdot C_2H_3O$ (135,08) Ber. C_2H_3O: 31,85 % Gef. 31,96 %.

Mit demselben Ergebnis verliefen Bestimmungen an allen übrigen untersuchten Acetylverbindungen, nämlich: Octacetylmaltose, Octacetylcellobiose, Heptacetyl-methyl-maltosid, Heptacetyl-chlormaltose, Aceto-brom-glucose, Pentacetyl-dichlor-catechin, Diacetyl-weinsäure-dimethylester, Silberacetat.

Bei Chromi-acetato-salzen, die uns Herr R. F. Weinland freundlichst zur Verfügung gestellt hat, erfolgt die Abspaltung viel langsamer als bei N-Acetyl. Dennoch wurden befriedigende Werte erhalten, als mit ein und derselben Substanzprobe die Analyse nach dem Muster der N-Acetylbestimmung solange wiederholt wurde, bis kein weiteres Acetyl mehr überging; dies war der Fall, als nach 4maliger Operation dieselbe noch ein fünftes Mal ausgeführt wurde.

$\left[Cr_3 \begin{matrix}(CH_3CO_2)_5\\(OH)_3\end{matrix}\right]CH_3CO_2 + 12H_2O$[2]) Ber. 6 CH_3CO: 33,21 % Gef. 32,84 %

$\left[Cr_3 \begin{matrix}(CH_3CO_2)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right]Cl + 8H_2O$[3]) Ber. 6 CH_3CO: 35,67 % Gef. 35,98 %.

Versuche, das Verfahren zur Mikrobestimmung auszugestalten, sind im Gange.

---

[1]) Zur Einstellung der Lauge wird eine Probe von etwa $^1/_5$ Normalität mit einem Volumteil Wasser und zwei Volumteilen Alkohol verdünnt und mit n/5-Schwefelsäure bei Gegenwart von Phenolphtalein titriert.

[2]) Z. a. Ch. 75, 347 (1912). [3]) B. 42, 3012 (1909).

Digitized by Google

II. Methylierung.

(Bearbeitet von *Ernst Cohn.*)

Als sich im Verlaufe der Versuche mit Catechin ergeben hatte, daß dieser krystallinische Gerbstoff in einer ganzen Anzahl stereoisomerer Formen auftritt, wurden zu deren Unterscheidung in erster Linie die Acetylverbindungen gewählt. Diese zeichnen sich vor den freien Catechinen durch ihre größere Krystallisationsfähigkeit und ihre scharf unterscheidbaren Schmelzpunkte aus. Zur weiteren Verarbeitung der Catechine dienen insbesondere die Tetramethyläther. Wollte man zu vollkommen einheitlichen Methylverbindungen kommen, so mußten nicht die ursprünglichen Catechine, sondern deren viel besser charakterisierte Acetylderivate in die Methylverbindungen übergeführt werden. Somit ergab sich die Notwendigkeit, bei der Methylierung mit Dimethylsulfat statt der freien Phenole deren Acetylverbindungen zu verwenden. Es zeigte sich, daß bei richtiger Ausführung dieser Reaktion die Bildung der Tetramethyl-catechine außerordentlich glatt und sauber verläuft und daß dieses Verfahren insbesondere bei der Verwendung kostbarer Substanzen der Alkylierung der freien Phenole vorzuziehen ist.

Bei anderen Verbindungen ähnlicher Art — untersucht wurden Quercetin und Phloroglucin — ist der Unterschied zwischen dem alten und neuen Methylierungsverfahren noch ausgeprägter. Die Methyläther des Quercetins hat insbesondere J. Herzig untersucht. Er stellte fest, daß die unmittelbare Methylierung mit Alkali und Dimethylsulfat gegen 25 Proz. Ausbeute an Pentamethyläther ergab.[1]) Wir können den ungünstigen Verlauf dieser Reaktion nur bestätigen und vermochten nach langen Versuchen durch Anwendung eines sehr großen Überschusses an Dimethylsulfat lediglich eine Steigerung der Ausbeute auf etwa 37 Proz. erreichen. Wird dagegen die in fast theoretischer Ausbeute zugängliche Pentacetylverbindung in methylalkoholischer Lösung der Einwirkung von viel Dimethylsulfat und Alkali unterworfen, so bildet sich dasselbe Pentamethylquercetin mit einer Ausbeute von 75—80 Proz., auf das angewendete Quercetin berechnet.

Die Methylierung von Phloroglucin ist gleichfalls der Gegenstand eingehender Untersuchungen J. Herzigs und seiner Mit-

[1]) B. 42, 155 (1909).

Digitized by Google

arbeiter gewesen, die insbesondere auf die Kernalkylierung gerichtet waren. Sie stellten bei dieser Gelegenheit fest, daß die unmittelbare Methylierung mit Alkali und Dimethylsulfat Ausbeuten von annähernd 40 Proz. ergibt.[1]) Wenn auch anzunehmen ist, daß systematische Versuche zu einer Verbesserung dieser Ausbeute führen würden, so bleibt doch die längst bekannte Tatsache bestehen, daß die direkte Methylierung des Phloroglucins recht ungünstig verläuft. Wird jedoch Triacetylphloroglucin verwendet, das mit theoretischer Ausbeute zugänglich ist, so verläuft auch hier der Übergang in den Trimethyläther durchaus befriedigend, und zwar in einer Ausbeute bis zu 85 Proz. der Theorie an reinem Produkt. Diese Arbeitsweise ist in ihrer Einfachheit demnach mit dem alten, von Will und Albrecht[2]) angegebenen, später von C. Mannich[3]), sowie K. Freudenberg[4]) verbesserten Verfahren gleichwertig, das darin besteht, daß das Phloroglucin zunächst mit Mineralsäure und Methylalkohol in den Dimethyläther und danach erst mittels Dimethylsulfats in den Trimetyläther übergeführt wird.

Der zuletzt gekennzeichnete Reaktionsverlauf läßt vermuten, worauf es bei der Alkylierung des Phloroglucins und seiner Derivate ankommen dürfte: Wegen der Konkurrenz der Ketoformen mit den Enolen muß zunächst die Enolform festgelegt werden. Das geschieht beim Phloroglucin durch die Bereitung des Dimethyläthers. Danach ist auch die letzte Carbonylgruppe in Enol übergeführt und nunmehr der Ätherbildung zugänglich gemacht. Bei der Verwendung der Acetylverbindungen ist der Hergang ganz ähnlich; in den Acetylderivaten ist wiederum die Enolform stabilisiert und zur Verätherung geeignet gemacht. Ob die Reaktion in einer Verseifung des Acetylderivates mit darauffolgender Methylierung des freigelegten Hydroxyls besteht, oder ob an eine unmittelbare Verdrängung des Acetyls durch Methyl zu denken ist, lassen wir dahingestellt; wir können nur so viel angeben, daß die Reaktion am besten dann verläuft, wenn von vornherein überschüssiges Dimethylsulfat verwendet und das Alkali nur in dem Maße zugegeben wird, wie es sich umsetzt. Somit ist während der ganzen Reaktionsdauer nur außerordentlich wenig freies Alkali gegenwärtig.

[1]) M. 27, 785 (1906).
[2]) B. 21, 603 (1888).
[3]) Ar. 242, 501 (1904).
[4]) B. 53, 1425 (1920).

Digitized by Google

Versuche.

Methylierung von Catechin.

Die Vorschrift für die Methylierung eines Catechins über seine Pentacetylverbindung wurde unlängst von K. Freudenberg und L. Purrmann[1]) mitgeteilt. Die vier phenolischen Hydroxyle werden dabei methyliert; das fünfte, hydroaromatische Hydroxyl wird freigelegt.

Methylierung von Quercetin.

Pentacetylquercetin. Die erkaltete Lösung von 5 g wasserfreiem Quercetin in 15 ccm absolutem Pyridin wird mit 13 ccm Essigsäureanhydrid versetzt. Nach 3—4 Stunden wird unter Eiskühlung langsam mit 400 ccm Eiswasser versetzt und die ausgefallene Krystallmasse aus Alkohol umkrystallisiert. Die Ausbeute beträgt ungefähr 90 Proz., aus den Mutterlaugen läßt sich noch ein weiterer Teil gewinnen. Der Schmelzpunkt liegt bei 193—194°.

Quercetinpentamethyläther. Für die Methylierung kann das rohe Pentacetat verwendet werden. 2 g werden in 130 ccm warmem Methylalkohol gelöst, mit 12 ccm Dimethylsulfat und sogleich, in dünnem Strahl, mit 14 ccm 50proz. Kalilauge versetzt. Sofort nach Verbrauch des Alkalis wird die Reaktion in schneller Folge noch 4mal mit je 6 ccm Dimethylsulfat und 8 ccm Lauge wiederholt. Alsdann wird mit Wasser verdünnt und mit wenig Äther durchgeschüttelt. Nach 2—3 Stunden wird filtriert und aus Methylalkohol umkrystallisiert. Ausbeute ca. 1,10 g oder 75 bis 80 Proz. der Theorie. Der Schmelzpunkt liegt bei 147—149° (Mischprobe mit dem nach J. Herzig methylierten Präparat).

Unmittelbare Methylierung von Quercetin. Die Suspension von 12 g Quercetin in 50 ccm Dimethylsulfat wurde auf dem Wasserbade kräftig turbiniert und in dünnem Strahl mit 50-proz. wäßriger Natronlauge bis zur bleibenden alkalischen Reaktion versetzt (ungefähr 55 ccm). Das braune harzige Reaktionsprodukt wurde aus der Flüssigkeit entfernt und im Mörser mit 10-proz. Natriumcarbonat-Lösung verrieben, bis es völlig krystallin zerfallen war. Die nunmehr gelbe Masse wurde auf Ton getrocknet, in Benzol mit Tierkohle behandelt und aus der konzentrierten Benzollösung (20 ccm) mit 100—150 ccm Äther ausgefällt. Die reichlich sich ausscheidende Krystallmasse wird nochmals auf die gleiche Weise umgefällt und mehrmals aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert. Die Ausbeute an Penta-

[1]) B. 56, 1191 (1923).

Digitized by Google

methylquercetin vom Schmelzpunkt 147—150° beträgt 5 g oder 37 Proz. der Theorie. Wenn freies Quercetin nach dem für das Acetat angegebenen Verfahren methyliert wird, ist die Ausbeute noch viel geringer, da alsdann hauptsächlich Tetramethyläther entsteht.

Methylierung von Phloroglucin.

Die Lösung von 7,8 g wasserfreiem Phloroglucin (aus 10 g Hydrat) in 40 ccm absolutem Pyridin wird mit 50 ccm Essigsäureanhydrid versetzt und eine Stunde aufbewahrt. Unter Eiskühlung werden, zunächst in sehr kleinen Anteilen, 500 ccm Eiswasser zugegeben. Die gut ausgewaschene Krystallmasse ist zur weiteren Verarbeitung rein genug. Ausbeute 15,6 g, Schmelzpunkt 105—106°.

12 g Triacetat werden in einem 2 l-Rundkolben in 150 ccm Methylalkohol gelöst. Während kräftig auf dem Wasserbad turbiniert wird, gibt man in 4—5 Portionen insgesamt 56 ccm Dimethylsulfat zu der Flüssigkeit und nach jeder Portion sofort je 12—16 ccm 50 proz. Kalilauge durch einen Tropftrichter in rasch folgenden Tropfen derart, daß die Flüssigkeit in lebhafter Reaktion bleibt und dabei stets neutral oder nur ganz schwach alkalisch reagiert. Zuletzt wird Lauge im Überschuß zugesetzt (im ganzen etwa 90 ccm).

Der gebildete Trimethyläther wird mit Wasserdampf abgetrieben, das Destillat mehrfach ausgeäthert, die ätherische Lösung mit Natriumsulfat getrocknet und der Ätherrückstand aus wenig Petroläther in Kältemischung umkrystallisiert. Ausbeute an reinem Material 80—85 Proz. der Theorie.

Über die Wirkungsweise der Auxochrome;

von *Hugo Kauffmann.*

[Aus dem Forschungsinstitut für Textilindustrie Stuttgart-Reutlingen.]

(Eingelaufen am 16. Mai 1923.)

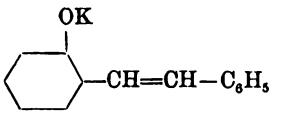
Die spezifische Wirkungsweise, welche Auxochrome in chromophorhaltigen Benzolderivaten zur Schau tragen, wird nach der Umlagerungstheorie durch Bildung chinoider Stoffe erklärt. So werden für das Auftreten intensiver Farbe beim

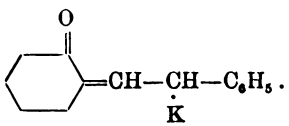
Digitized by Google

Einführen von Auxochromen wie NH_2 oder OK in das Nitrobenzol nicht die Substitutionsprodukte selbst, sondern Stoffe verantwortlich gemacht, die aus ihnen durch chinoide Umlagerung entstanden seien. Die Farbvertiefungen, die sich bei der Salzbildung von Phenolen einstellen, werden auf die gleiche Ursache zurückgeführt, und wenn das p-Nitrophenol noch weiß, dessen Alkalisalz aber gelb ist, so wäre das erstere benzoid, das letztere chinoid aufzufassen.

Gegen diese Umlagerungstheorie habe ich seit dem Jahre 1907, als Hantzsch sie auf breiter Basis aufzubauen versuchte, Stellung genommen und sie ganz entschieden abgelehnt.[1]) Die Hauptgründe waren folgende: Erstens, wie die o- und die p-Derivate verhalten sich auch die m-Derivate, obwohl Metachinone nicht herstellbar sind. Zweitens, die Auxochrome entfalten auch schon bei völliger Abwesenheit eines Chromophors ihre typische Wirksamkeit, nur verlegen sie eben in diesem Fall das Feld ihrer Tätigkeit ins Ultraviolett. Obzwar die Umlagerungstheorie inzwischen viele ihrer Getreuen verloren hat, so schien es mir doch nicht überflüssig, noch einen möglichst unmittelbaren Beweis ihrer Unzulänglichkeit auszuarbeiten.

Eine für diesen Beweis geeignete Subsanz fand sich im o-Oxystilben, das ich gemeinsam mit Fräulein Dr. ing. Elisabeth Laemle untersuchte.[2]) Die Substanz ist völlig farblos, ihre Alkalisalze sind aber gelb. Vom strukturchemischen Standpunkte aus stehen für diese Salze die beiden folgenden Formeln zur Diskussion. Die erste ist benzoid, die zweite chinoid:





Nach der Umlagerungstheorie mußte das Salz der zweiten Formel entsprechen. Damit käme man aber mit einer Hauptregel der auch der Umlagerungstheorie zugrunde liegenden Tautomerielehre in Konflikt, nämlich mit der Regel, daß die

[1]) B. 39, 1959, 4237 (1907).

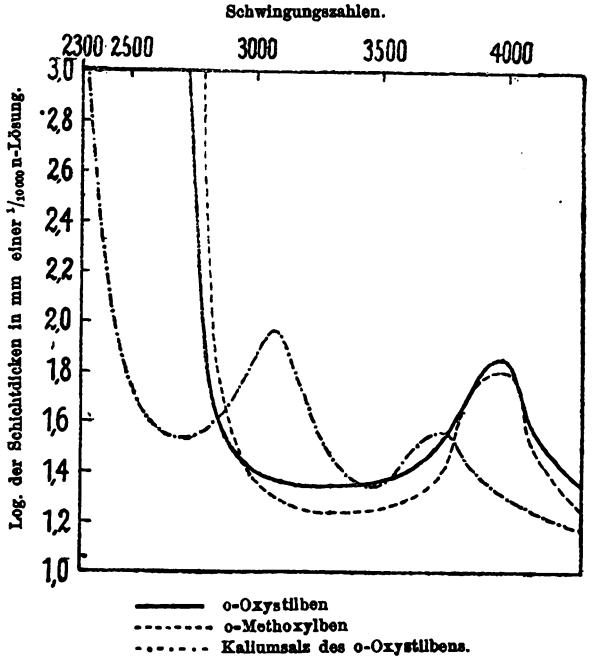
[2]) Die Untersuchung wurde mit Mitteln der Jubiläumsstiftung der Deutschen Industrie ausgeführt, der ich auch an dieser Stelle meinen besten Dank ausspreche.

Digitized by Google

Bindungsstelle des Alkalimetalls in tautomeren Substanzen nicht der Kohlenstoff, sondern der Sauerstoff ist. Die Erfahrungen über Umlagerungen sprechen daher gerade umgekehrt in voller Deutlichkeit dafür, daß das Salz benzoid konstituiert ist, daß also auch ohne chinoide Umlagerung Farbe auftreten kann.

Im Falle des o-Oxystilbens ist somit die Umlagerungstheorie nicht nur leistungsunfähig, sondern sogar Hemmschuh einer Erklärung. Die Substanz beweist uns einwandsfrei, daß *für die Wirkungsweise der Auxochrome die Annahme chinoider Strukturformeln keineswegs eine Forderung der Erfahrung ist.*

Um bestimmten Einblick in den Ursprung der Farbe der Oxystilbensalze zu gewinnen, haben wir die Absorptionsspektren alkoholischer Lösungen des Kaliumsalzes, des freien Oxystilbens und von dessen Methyläther nach der Methode von Hartley-Baly photographisch aufgenommen. Da das Oxystilben eine sehr schwache Säure ist, wurde zwecks möglichst vollkommener Salzbildung die Lösung des Kaliumsalzes so angesetzt, daß auf 1 Molekül der Substanz 100 Moleküle Kali kommen.



Digitized by Google

Aus den erhaltenen Kurven ist ersichtlich, daß das Oxystilben und sein Methyläther, die beide völlig farblos sind, nur im Ultraviolett und fast gleich absorbieren. Sie zeigen eine breite Bande, welche beim Übergang zum Kaliumsalz sich in 2 Banden auflöst und zugleich eine Verschiebung nach kleineren Schwingungszahlen erleidet. Auf dieser Verschiebung, die so weit geht, daß das Absorptionsspektrum nunmehr ins sichtbare Gebiet hereinrückt, beruht das Zustandekommen der gelben Farbe des Kaliumsalzes.

Das für unsere Versuche erforderliche *o-Oxystilben* stellten wir auf einem neuen Wege dar. v. Kostanecki und Tambor[1]) gewannen es durch Entmethylieren aus 2-Methoxystilben, das sie nach Funk und v. Kostanecki[2]) aus Methoxystilben-β-carbonsäure mit Jodwasserstoffsäure erhielten. Wir suchten nach einem einfacheren und billigeren Weg und fanden einen solchen in der Umsetzung von Benzylmagnesiumchlorid mit Salicylaldehyd.

30 g Benzylchlorid wurden mit 7 g Magnesium und 100 ccm absolutem Äther zur Reaktion gebracht und hernach unter Kühlung allmählich mit einer Lösung von 10 g Salicylaldehyd in 10 ccm Äther versetzt. Dabei bildete sich ein gelber Niederschlag, der bei längerem Kochen und andauerndem Umschütteln nach und nach wieder in Lösung ging. Alsdann fügte man verdünnte Essigsäure hinzu, wusch die überstehende ätherische Schicht mit Wasser und Ammoniak und verdampfte nach dem Trocknen über Pottasche den Äther. Der Rückstand konnte durch Lösen in Benzol und Fällen mit Petroläther gereinigt werden und bildete weiße Krystalle vom Schmelzp. 88°. Er ist das o-Oxyphenyl-benzyl-carbinol $(HO.C_6H_4)(C_6H_5CH_2)CH(OH)$, das leicht Wasser abspaltet und so zum o-Oxystilben führt.

Die Wasserabspaltung wurde durch viertelstündiges Erhitzen auf 180—200° im Ölbad bewerkstelligt. Das Produkt enthielt aber reichliche Mengen Harz, von dem es durch Lösen in Natronlauge (7 prozentiger) und Ausfällen durch Säure, selbst nach wiederholter Behandlung mit diesen Mitteln, nur unvollständig befreit werden konnte. Erst durch achtmalige frak-

---

[1]) B. 42, 825 (1909).
[2]) Ebenda 38, 940 (1905).

Digitized by Google

tionierte Krystallisation aus Tetrachlorkohlenstoff erhielt man es in annähernd reinem Zustand. — Auf folgendem Wege gelangten wir glatter zum Ziel. Das Carbinol wurde mit überschüssigem Essigsäureanhydrid 2 Stunden lang gekocht und das entstandene Produkt, nachdem es zuvor isoliert worden war, auf 200° erhitzt. Hierauf wurde die Substanz mit alkoholischem Natron wieder verseift und aus der mit Wasser verdünnten, filtrierten Lösung mit Salzsäure das gesuchte Oxystilben ausgefällt. Die Ausbeute aus 10 g Salicylaldehyd betrug 7 g rohes und nach viermaligem Umkrystallisieren aus Tetrachlorkohlenstoff 3 g reines Produkt. Der Schmelzpunkt lag bei 145°.

Für die Zwecke der optischen Untersuchung wurde die Substanz noch weiter gereinigt, und zwar dadurch, daß man sie zuerst in alkalischer Lösung und hierauf in alkoholischer mit Tierkohle kochte. Die reine Substanz ist völlig weiß. Sie fluoresciert in alkoholischer Lösung, wenn man Quarzgefäße verwendet, im Eisenbogenlicht blau bis violett. Die Fluoreszens ist bei einer $^n/_{10000}$ Lösung intensiv. Die gelbliche, stark verdünnte Lösung in alkoholischem Kali fluoresziert schon im Tageslicht intensiv grün.

Das *o-Methoxystilben* stellten wir durch Methylieren mit Dimethylsulfat her und reinigten es durch Umkrystallisieren aus Petroläther. Schmelzp. 68°. Auch diese Substanz fluoresziert in alkoholischer Lösung bei der Bestrahlung mit Eisenbogenlicht intensiv violettblau.

Einwirkung von Grignardschem Reagens auf Cocain. Tropyldimethylcarbinol;

von *Sigmund Fränkel* und *Guido Gruber.*

[Aus dem Laboratorim der Ludwig Spiegler-Stiftung in Wien.]

(Eingelaufen am 18. Mai 1923.)

Aus bestimmten pharmakologischen Gründen versuchten wir im Cocain die Carboxymethylgruppe in eine Dimethylcarbinolgruppe zu verwandeln. Diese Reaktion haben wir durch Einwirkung von Grignardschem Reagens auf Cocain

Digitized by Google

durchgeführt. Man erhält auf diese Weise ein Tropyldimethylcarbinol, welches ein sekundäres und tertiäres Hydroxyl enthält. Von dieser Base wurden Ester mit Benzoesäure, p-Nitrobenzoesäure und p-Amidobenzoesäure dargestellt. Neben dieser Base bildet sich bei der Grignardschen Reaktion Phenylmethylcarbinol.

Man stellt durch Zutropfen von 30,02 g Jodmethyl (4 Mol.) zu 5,09 g Magnesium (4 Mol.), das sich unter 60—100 ccm Äther befindet, eine Lösung von Methylmagnesiumjodid dar. Das eisgekühlte Grignardsche Reagens läßt man nun zu einer Lösung von *9,09 g Cocain* (1 Mol.) in etwa 100 ccm Äther, die sich in einer Kältemischung befindet, langsam eintropfen. Die Umsetzung erfolgt sehr rasch und es scheidet sich am Boden des Kolbens eine reichliche Menge eines von Verunreinigungen des Magnesiums schwach grau gefärbten Niederschlages aus. Anfänglich bildet diese Doppelverbindung weiße Flocken, die sich bald zu einer grauen, zähen Masse vereinigen. Man läßt das Gemisch $^1/_2$ Stunde unter Verschluß mit einem *Chlorcalciumrohr* stehen. Die ausgeschiedene Magnesiumdoppelverbindung wird dann durch Zusatz kleiner sauberer Eisstückchen zersetzt. Man schüttelt den Kolben häufig, ohne ihn aus der Kältemischung zu entfernen. Nach etwa $^1/_4$ Stunde setzt man langsam 10prozentige Salzsäure zu und bewirkt durch häufiges Umschütteln, daß sich auch die im Äther verteilten Flocken lösen. Das schwachsaure, aus einer wäßrigen und ätherischen Schicht bestehende Reaktionsgemisch wird im Scheidetrichter abgetrennt und der wäßrige Teil noch wiederholt ausgeäthert. Der Äther nimmt alles gebildete *Dimethylphenylcarbinol* auf. Man trocknet ihn mittels geglühtem Natriumsulfat und gibt zur Entfernung von elementarem Jod ein wenig festes *Natriumthiosulfat* hinzu. Nach dem Abfiltrieren und Verdunsten des Äthers hinterbleibt ein gelblich gefärbtes Öl von eigentümlichem, charakteristischem Geruche. Zur Reinigung wurde es bei 30 mm Druck aus einem Ölbade destilliert.

Bei einer Ölbadtemperatur von 130—140° ging es als wasserklares Öl über. Die Lassaignesche Reaktion war negativ und beim Zufügen von Natrium war eine starke Wasserstoffentwicklung bemerkbar.

Zur genauen Indentifizierung wurde es in den sehr gut krystallisierten *Benzolsulfosäure*-ester übergeführt. Das Carbinol wurde mit einem

Digitized by Google

Überschusse von *Benzolsulfochlorid* unter öfterem Zusatz von 10prozentiger Natronlauge bis zum Verschwinden des Sulfochlorides geschüttelt. Beim längeren Stehen in Eis wurde der anfangs ölige Ester fest und wurde nun abfiltriert. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol wurde er rein erhalten. Je nach den Bedingungen krystallisiert er in verschiedenen Krystallformen. Beim Abkühlen einer heißgesättigten Lösung krystallisiert er in rhombischen Blättchen. Beim langsamen Verdunsten einer kaltgesättigten Lösung konnte er in großen spitzen Krystalldrusen erhalten werden. Schmelzp. 51,5°.

6,442 mg Subst.: 15,344 mg CO_2, 3,419 mg H_2O. — 6,305 mg Subst.: 14,971 mg CO_2, 3,170 mg H_2O.

$C_{15}H_{16}O_3S$	Ber. C 65,20	H 5,83
	Gef. „ 64,98, 64,78	„ 5,94, 5,63.

Die weitere Aufarbeitung des Reaktionsproduktes war folgende: Die vom *Dimethylphenylcarbinol* befreite, schwach saure Lösung wurde nun mit Natriumcarbonat in geringem Überschusse versetzt und mehrere Stunden beiseite gestellt, dann von dem ausgeschiedenen Magnesiumcarbonat abfiltriert. Das Filtrat wird 5 mal mit je 100 ccm Äther ausgeschüttelt und so vom unveränderten Cocain befreit. Nach dem Umkrystallisieren aus 95prozentigen Alkohol und nach Kochen mit Tierkohle war es vollkommen rein. Die Menge des zurückgewonnenen Cocains betrug im Maximum 30 Proz. der verarbeiteten Menge.

Zur Isolierung des Hauptproduktes wird die von Cocain befreite alkalische Lösung 50mal mit je 150 ccm Chloroform je 10 Minuten lang ausgeschüttelt. Die Chloroformausschüttelungen werden vom Wasser getrennt und mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet. Man destilliert das Lösungsmittel auf dem Wasserbade bis auf einen kleinen Rest ab. Es hinterbleibt ein schwach bräunlich gefärbter Sirup, der auch nach monatelangem Stehen über Chlorcalcium und Paraffin nicht krystallisierte.

Die Base ist in Wasser, Alkohol, Aceton, Chloroform leicht löslich, hingegen unlöslich in Äther.

Durch vorsichtiges Zutropfen von konzentrierter Salzsäure unter Vermeidung jeden Überschusses und Verreiben des nun dünnflüssigen Gemisches mit einem spitzen Glasstabe erhält man das bräunlich gefärbte Chlorhydrat der Base. Zur Reinigung wurde dieses in absolutem Alkohol gelöst, mit Tierkohle

Digitized by Google

gekocht, filtriert und das Filtrat auf ein kleines Volumen eingeengt und der Sirup mit 10 ccm Chloroform versetzt, in dem er sich leicht löst. Man fügt jetzt das vierfache Volumen Äther zu. Es fällt das in Äther unlösliche Chlorhydrat in gelblichen Krystallen aus. Durch viermaliges Wiederholen dieser Fällung und durch einmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol wird es rein. Das Chlorhydrat bildet farblose Krystallnadeln, die in Wasser und heißem 95prozentigen Alkohol sehr leicht löslich sind. Der Schmelzpunkt der bei 110° getrockneten Substanz war 162°. Das saure Oxalat und Tartrat bilden nicht krystallisierbare Sirupe.

Die Analyse des bei 110° getrockneten Chlorhydrates ergab:

0,1212 g Subst.: 0,0742 g AgCl. — 0,1549 g Subst.: 0,0953 g AgCl.

$C_{11}H_{21}O_2N.HCl$ Ber. Cl 15,04 Gef. 15,13, 15,22.

Da das Chlorhydrat ziemlich hygroskopisch war, wurden die Verbrennungen mit der benzoylierten Base vorgenommen.

Dibenzoat $C_{25}H_{29}O_4N$.

0,5 g der Base wurden in wenig Wasser gelöst und mit 10-prozentiger Natronlauge versetzt und mit einem Überschusse von *Benzoylchlorid* intensiv geschüttelt. Man kühlt gut und fügt von Zeit zu Zeit noch einige Tropfen Benzoylchlorid und einige ccm 10-prozentige Natronlauge zu. Die Reaktion der Flüssigkeit muß immer alkalisch bleiben. Das als feste Substanz ausgeschiedene benzoylierte Produkt wird durch fünfmaliges Ausschütteln mit 50 ccm Äther der Flüssigkeit entzogen. Die ätherischen Auszüge werden mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet und verdunstet; den Rückstand krystallisiert man mehrere Male aus 95-prozentigem Alkohol um. Das *Dibenzoyl*produkt bildet schöne, zentrisch gruppierte Nadeln vom Schmelzp. 90°.

2,082 mg Subst. (vakuumtrocken): 0,0618 ccm N (13°, 753 mm). — 8,22 mg Subst.: 0,245 ccm N (15°, 752 mm).

$C_{25}H_{29}O_4N$ Ber. N 3,46 Gef. 3,51, 3,49.

Die freie Base löst sich farblos in konz. Schwefelsäure. Beim Erwärmen unter Zusatz von wenig Alkohol entsteht der charakteristische Geruch des Benzoesäureäthylesters.

Digitized by Google

Fröhdes Reagens gibt beim Erwärmen eine gelbgrüne bis olivgrüne Färbung.

Glyoxylsäure mit dem gleichen Volumen konz. Schwefelsäure gibt beim Erhitzen und Umschütteln eine schön rot violette Färbung.

Mörners Reagens gibt beim Erwärmen braune Färbung.

Sublimat fällt die Lösung des Chlorhydrates weiß.

Phosphormolybdänsäure fällt die Lösung des Chlorhydrates weiß.

Chlorhydrat des Di-p-Nitrobenzoesäureesters des Tropyldimethylcarbinols.

0,182 g (1 Mol) der Base $C_{11}H_{21}NO_2$ werden in wenig alkoholfreiem, trockenem Chloroform gelöst und mit einer Lösung von 0,35 g p-Nitrobenzoylchlorid (Kahlbaum) in Chloroform versetzt und bei Zimmertemperatur stehen gelassen.

Nach 24 Stunden hat sich schon ein großer Teil des Chlorhydrates abgeschieden. Nach mehreren Tagen ist die Umsetzung vollkommen.

Das abgeschiedene Chlorhydrat wird abfiltriert, mit Chloroform nachgewaschen, in wenig Alkohol, in dem es leicht löslich ist, gelöst und mit dem 8—10fachen Volumen Äther gefällt. Man erhält sofort einen äußerst voluminösen Brei feiner Krystalle. Man filtriert den Äther ab und wäscht die Fällung mit Äther nach. Die Krystalle werden im Vakuumexsiccator und dann erst bei 115° im Thermostaten getrocknet. Der Schmelzpunkt war 185° (unkorr.).

4,976 mg Subst. (vakuumtrocken): 0,331 ccm N (14°, 747 mm). — 7,361 mg Subst.: 0,512 ccm N (12°, 747 mm).

$C_{25}H_{27}O_5N_3HCl$ Ber. N 7,87 Gef. 7,78, 8,18.

Die freie Base erhält man leicht als gelbliche Masse durch Ausfällen des in Wasser gelösten Chlorhydrates mit Sodalösung oder mit Ammoniak. Nach dem Umkrystallisieren mit Alkohol erhält man die freie Base in gelblichen Krystallen vom Schmelzp. 103°. Sie schmeckt anhaltend bitter und anästhesiert.

Formaldehyd, mit dem gleichen Volumen konz. Schwefelsäure unterschichtet, gibt einen braunen Ring, beim Umschütteln und schwachen Erhitzen wird die Flüssigkeit tief braun.

Millons Reagens gibt beim Erwärmen keine Färbung.

Sublimat fällt aus wäßriger Lösung des Chlorhydrates einen weißen Niederschlag.

Digitized by Google

Reduktion der Base $C_{25}H_{27}O_8N_3$ zum Di-p-Amidobenzoesäureester $C_{25}H_{31}O_4N_3$.

0,5 g der Base werden in 10 ccm Alkohol gelöst und mit 1—2 ccm 26-prozentigem Ammoniak versetzt. Man leitet nun in der Kälte Schwefelwasserstoff ein. Nachdem kein Gas mehr absorbiert wird, erwärmt man unter Rückfluß auf dem Wasserbade. Die alkoholische Lösung färbt sich dabei tiefrot. Man wiederholt das Einleiten und Erwärmen noch zweimal. Die tiefrote Flüssigkeit wird dabei farblos. Das Reaktionsprodukt wird mit Salzsäure schwach übersättigt und von geringen Verunreinigungen abfiltriert. Das Filtrat scheidet auf Zusatz von Sodalösung die freie Base als gelbliches, in Wasser wenig lösliches Pulver ab. Aus Alkohol umkrystallisiert, hat es den Schmelzp. 178°.

7,195 mg Subst. (vakuumtrocken): 18,091 mg CO_2, 4,613 mg H_2O. — 6,252 mg Subst.: 15,702 mg CO_2, 3,923 mg H_2O.

$C_{25}H_{31}O_4N_3$	Ber. C 68,62	H 7,15
	Gef. „ 68,59, 68,51	„ 7,17, 7,02.

Fröhdes Reagens gibt bei gelindem Erwärmen eine olivgrüne bis tiefblaue Färbung.

Millons Reagens gibt beim Erwärmen eine kirschrote Färbung.

Glyoxylsäure, mit dem gleichen Volumen konz. Schwefelsäure unterschichtet, gibt keine Färbung. Beim Umschütteln und Erwärmen tritt eine rotviolette Färbung auf.

Mörners Reagens gibt beim Erwärmen eine intensive Gelbfärbung.

Vitalis Reaktion. Mit rauchender Salpetersäure bleibt die Substanz farblos. Alkoholische Kalilauge färbt den Rückstand intensiv gelb.

Sublimat gibt mit der wäßrigen Lösung des Chlorhydrates eine weiße Fällung.

Die aus der Base $C_{11}H_{21}O_2N$ dargestellten aromatischen Ester, und zwar der Benzoesäure- und Nitrobenzoesäureester anästhesieren, und zwar am stärksten die freie Base, dann folgt die Benzoylverbindung, schließlich die Nitrobenzoesäureverbindung; die Aminobenzoesäureverbindung schmeckt stark bitter, ebenso wie die freie Base, aber im Gegensatze zu letzterer wirkt sie nicht anästhesierend. Es ist sehr auffallend und merkwürdig, daß hier der Benzoesäureester statt stärker, schwächer wirkt als die Base selbst, während beim Ekgonin, Tropin und Pseudotropin erst durch den Eintritt der aromatischen Säuregruppe eine wirksame Verbindung entsteht.

Digitized by Google

Die Halochromie-erscheinungen bei Phenyläthinylcarbinolen.

2. Mitteilung über halochrome Acetylenderivate.

Von *Wilhelm Weltzien*, *Fritz Micheel* und *Kurt Hess*.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem.)

(Eingegangen am 28. Mai 1923.)

Einleitung.

Die in der ersten Mitteilung[1]) beschriebenen Versuche über Halochromie-erscheinungen an Acetylenderivaten waren in der Absicht unternommen worden, die durch den ungesättigten Zustand von Benzolkern und Lückenbindung gegebene Ähnlichkeit beider Systeme zu benutzen, um Körper von Typus und Eigenschaften des Triphenylcarbinols mit Lückenbindungen an Stelle der Phenylkerne aufzubauen. Durch die Synthese des Tris-[phenyl-äthinyl]-carbinols war ein erster Schritt auf dem Wege des weiteren Zieles, analoge Verbindungen unter völligem Ersatz der Phenylkerne durch Lückenbindungen darzustellen, erreicht. Die für die Versuche getroffene Wahl der Acetylenlücke ergab sich aus der leichteren Durchführbarkeit der Synthese nach der Methode von Jotsitsch[2]) und aus der Erwartung, daß derartige Acetylenverbindungen weniger leicht als die Äthylenverbindungen der Möglichkeit einer chinoiden Umlagerung ausgesetzt sind.[3])

Inzwischen sind von verschiedenen Seiten[4]) Veröffentlichungen erfolgt, welche sich mit derselben Fragestellung befassen. Es sei deshalb der augenblickliche Stand der behandelten Frage kurz erörtert.

Die Theorie der freien Radikale und der halochromen Erscheinungen des Triphenylcarbinols und verwandter Körper

[1]) Hess u. Weltzien, B. **54**, 2511 (1921).

[2]) Bl. [3] **28**, 922 (1902); **30**, 208 (1904).

[3]) Vgl. B. **54**, 2515 (1921).

[4]) Ziegler, B. **54**, 3003 (1921); **55**, 2257 (1922); Skraup u. Freundlich, B. **55**, 1073 (1922); Moureu, Bl. [4] **31**, 643 (1922). Vgl. auch die Ausführungen Pfeiffers in „Organische Molekülverbindungen". Stuttgart 1922, S. 143.

Digitized by Google

ist in ihrer heutigen Form durch Baeyer und Villiger, Thiele, Werner, Pfeiffer, Hantzsch u. a. entwickelt worden und in ihren Prinzipien zu einem gewissen Abschluß gelangt. Die experimentelle Grundlage, von der aus in die Analogie zwischen Phenylkern und Lückenbindung Einsicht zu nehmen ist, baut sich auf die von Baeyer aufgestellte Parallele zwischen Triphenylcarbinol und Dibenzalaceton auf. Straus[1]) und Pfeiffer[2]) haben umfangreiches Material zusammengebracht, durch welches die erwähnte Analogie wenigstens in bezug auf die halochromen Erscheinungen heute als gesichert gelten darf. Während die Pfeifferschen Arbeiten durch den Nachweis der gleichen Zusammensetzung der Doppelsalze aller der Verbindungen, welche die >C = O-Gruppe enthalten, einen grundsätzlich gleichen Einfluß verschieden ungesättigter Systeme sicherstellten, hat Straus an dem Diphenylchlormethan (I) analogen Körpern z. B. 1,3-Diphenyl-1,3-dichlor-propen (II) in umfangreichen Versuchen wesentliche Eigenschaften des Triphenylchlormethans in Halochromie und hoher Basizität wiedergefunden.

I. $C_6H_5.CH(Cl).C_6H_5$. II. $C_6H_5.CH(Cl)—CH=C(Cl).C_6H_5$.

Karl Ziegler und Mitarbeiter[3]) haben in einer größeren Reihe von Beispielen die halochrome Wirkung der Styrylgruppe für das Diphenylstyrylcarbinol und seine Analogen durch Isolierung schöner Doppelverbindungen erneut feststellen können.

Unter demselben allgemeinen Gesichtspunkt wie wir hat Skraup[4]) das Problem behandelt; seine bestimmte Voraussage über eine allgemein gültige Zwangsläufigkeit zunehmender Basizität und Neigung zur Radikalbildung harrt noch der experimentellen Bestätigung.[5])

Die Frage, ob das reine Tri-Isobutylcarbinol Halochromie zeigt, ist noch nicht entschieden.

Ergebnisse.

In der vorangehenden Mitteilung wurden Phenyl-[diphenyl-äthinyl]-carbinol (IV), Tris-[phenyl-äthinyl]-carbinol (V) dargestellt

[1]) Literaturzusammenstellung bei Straus u. Dützmann, J. pr. [2] **103**, 4 (1921).

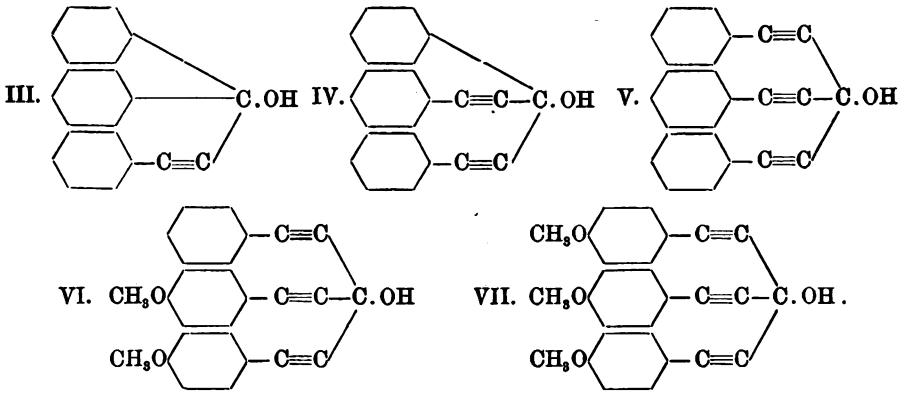
[2]) A. **376**, 285 (1910); **383**, 92 (1911); A. **412**, 282 (1916).

[3]) a. a. O. [4]) a. a. O.

[5]) Vgl. auch Straus u. Dützmann, a. a. O., S. 33.

Digitized by Google

und zusammen mit dem schon von Nef beschriebenen Diphenyl-[phenyl-äthinyl]-carbinol (III) auf Halochromie untersucht.



Hierbei hatte sich ergeben, daß 1. die Carbinole mit verschiedenen Säuren und Salzen (Schwefelsäure, Überchlorsäure und Zinn-4-chlorid) tiefgefärbte Doppelverbindungen geben, die (im Falle des Zinnchlorids unlöslich) aber sehr leicht zersetzlich sind; 2. war es wahrscheinlich gemacht worden, daß die Erscheinung den Phenyläthinylkörpern und nicht sekundären Umlagerungsprodukten zukommt, wobei indessen der Beweis durch Isolierung des Ausgangsmaterials aus den gefärbten Lösungen bzw. den festen Salzen noch nicht mit aller Schärfe[1]) erbracht worden war. Es erwies sich als notwendig, einerseits die in Frage stehenden Doppelverbindungen zu isolieren und zu analysieren, anderseits die Untersuchung auf Substitutionsprodukte des hier vornehmlich interessierenden Tris-[phenyl-äthinyl]-carbinols (Cl, OCH_3, NH_2) auszudehnen. Wir berichten zunächst über die Synthese des Tris-[anisyl-äthinyl]-carbinols (VII). Sie wurde in der Erwartung höherer Basizität und dadurch der Möglichkeit zur Bildung beständiger Doppelverbindungen vorgenommen. Entsprechend dem früheren Vorgang wurde das Carbinol aus p-Methoxy-phenyl-propiolsäurechlorid und p-Methoxy-phenyl-äthinyl-magnesiumbromid dargestellt. Wir erhielten es trotz großer Bemühungen bisher zwar nicht so schön krystallisiert wie das Tris-[phenyl-äthinyl]-carbinol, sondern als ein hellbraunes amorphes

[1]) Diss. Weltzien, Hamburg 1921, S. 29ff.

Digitized by Google

	$SnCl_4$ (unlösl. Niederschläge)	H_2SO_4	$HClO_4$	HCl	HNO_3	Cl_3CCO_2H	SO_2
$(C_6H_5)_3:C.OH$	gelborange[5]	orangegelb[1][2]		gelb[3]			
$(CH_3O.C_6H_4)_2\!>\!C.OH$ C_6H_5	rotorange	rotorange					
$(CH_3O.C_6H_4)_3:C.OH$	rotorange $R.OH\ldots 2SnCl_4$	rotorange					
$C_6H_5.C:C\!>\!C.OH$ $(C_6H_5)_2$	orangerot[4]	orangerot[4]				keine Färbung	keine Färbung
$(C_6H_5.C:C)_2\!>\!C.OH$ C_6H_5	bordeauxrot[5]	bordeauxrot[5]					
$(C_6H_5.C:C)_3:C.OH$	blauviolett[4] $R.OH\ldots 2SnCl_4$	blauviolett[4]					
$(CH_3O.C_6H_4.C:C)_2\!>\!C.OH$ $C_6H_5.C:C$	blau	blau					
$(CH_3O.C_6H_4.C:C)_3:C.OH$	dunkelblau $R.OH\ldots 2SnCl_4$	dunkelblauer Niederschlag			dunkelbl. Lösung		

[1]) Gomberg, B. 37, 3543 (1904); Baeyer, B. 38, 1156 (1905).
[2]) Gomberg, Cone, B. 40, 1867 (1907); A. 370, 104 (1909); K. A. Hofmann, Kirmreuther, B. 42, 4856 (1909).
[3]) K. H. Meyer, B. 41, 2576 (1905).
[4]) Hess, Weltzien, B. 54, 2512 (1921).
[5]) Weltzien, Dissertation, Hamburg 1921.

Digitized by Google

Pulver. Wie aber die scharf auf die geforderte Zusammensetzung stimmenden Analysen und Molgewichtsbestimmungen zeigen, kann die Substanz nicht als wesentlich verunreinigt angesehen werden. Durch Hydrieren mit Platinmohr in Alkohol haben wir unter Aufnahme von 12 Atomen Wasserstoff ein krystallisiertes Produkt erhalten, das wahrscheinlich [1]) Tris-[anisyl-äthyl]-carbinol ist. Außerdem wurde das Di[anisyl-äthinyl]-[phenyl-äthinyl]-carbinol (VI) aus Phenyl-äthinyl-magnesiumbromid und p-Methoxy-phenyl-propiolsäurechlorid dargestellt. Beide Carbinole zeigen, wie zu erwarten, typische Halochromieerscheinungen. In der vorstehenden Tabelle, S. 250, sind unter anderem die Halochromie-erscheinungen unserer bisher dargestellten Phenyläthinylcarbinole zusammengestellt und zum Vergleich ist auch das Triphenylcarbinol angeführt.

Angesichts der Wichtigkeit, die dem Nachweis der Halochromie der Tris-[phenyl-äthinyl]-carbinole zukommt, wurden die Bemühungen zur Isolierung der in Lösung bei gewöhnlicher Temperatur äußerst unbeständigen Doppelverbindungen fortgesetzt. Dies gelang unter Anwendung tieferer Temperatur und geeigneter Lösungsmittel. Das Tris-[anisyl-äthinyl]-carbinol lieferte so ein schön krystallisiertes Perchlorat und eine gut krystallisierte Zinnchloriddoppelverbindung. Von dem Tris-[phenyl-äthinyl]-carbinol wurde eine Zinnchloridverbindung gewonnen. Andere Doppelverbindungen konnten wegen zu großer Löslichkeit bzw. Mangels eines geeigneten Fällungsmittels nicht isoliert werden, wenngleich sie bei tiefen Temperaturen in ihren Lösungen verhältnismäßig sehr beständig sind. Als wesentlich hervorzuheben scheint uns ihre Zusammensetzung.

Das Perchlorat des Tris-[anisyl-äthinyl]-carbinols hat die Zusammensetzung $[CH_3O.C_6H_4.C:C]_3:C.ClO_4 \ldots HClO_4$ [2]); es ist ein in Lösung dunkelblaues Salz, das im festen Zustand prächtigen, grünschillernden Oberflächenglanz zeigt. Es ist, so weit wir sehen können, das erste saure halochrome Perchlorat („Dimolperchlorat"), das beobachtet worden ist. Das Zinnchloriddoppelsalz

[1]) Vgl. den analogen Konstitutionsbeweis für das Tris-[phenyl-äthinyl]-carbinol B. 54, 2513 (1921).

[2]) Wir formulieren unsere Doppelsalze vorläufig in der bisher üblichen Weise, wobei wir aber nicht zum Ausdruck bringen wollen, daß wir die von Hantzsch für das Tris-[phenyl-äthinyl]-carbinol vorgeschlagene Formulierung ablehnen. Hantzsch, B. 55, 960 (1922).

Digitized by Google

von der Zusammensetzung $[CH_3O.C_6H_4.C{:}C_3]{:}C(OH) \ldots 2\,SnCl_4$ (1) ist verhältnismäßig recht beständig, in Lösung von ebenfalls dunkelblauer Farbe und hat im festen Zustand schönen blauvioletten Oberflächenschimmer. Bei Zimmertemperatur im Hochvakuum geht es allmählich unter Abgabe von Salzsäure und Zinnchlorid in eine Verbindung $[CH_3O.C_6H_4.C{:}C]{:}C.OSnCl_3$ (2) über. Die Zusammensetzung des aus Tris-[phenyl-äthinyl]-carbinol und Zinn-4-chlorid gewonnenen krystallisierten Doppelsalzes ist höchstwahrscheinlich die (1) entsprechende; hier vermochten wir aber vom frisch gefällten Produkt keine scharfen Analysen zu bekommen, weil sich das Salz unter Salzsäure- und Zinnchloridverlust zu schnell in die beständigere Verbindung analog (2) umwandelt, die nunmehr scharf stimmende Analysen liefert.

Die hier offenbare Fähigkeit unseres Carbinoltypus zur Bindung mehrerer Moleküle Überchlorsäure und Zinn-4-chlorid legte es nahe, zum Vergleich das Triphenylcarbinol heranzuziehen. Mit Überchlorsäure gelang es nicht, bei tiefen Temperaturen ein saures Perchlorat zu gewinnen, indem hier beim Konzentrieren der Lösung auffallenderweise fast nur Triphenylcarbinol zur Abscheidung kommt. Dagegen liefert Triphenylcarbinol[1]) in Schwefelkohlenstoff-Chloräthyl bei -78^0 mit Zinn-4-chlorid die Doppelverbindung analog (1). Auch dieses Salz zersetzt sich allmählich unter Abgabe von Salzsäure und Zinnchlorid, wobei aber das Endprodukt keine guten, auf die Zusammensetzung entsprechend (2) stimmenden Analysen gibt, sondern auf ein Gemisch schließen läßt.

Trianisyl-carbinol und Dianisyl-phenyl-carbinol liefern ebenfalls (1) entsprechende Salze mit Zinnchlorid, die schön krystallisiert sind.

Die Mehrzahl aller organischen Zinnchloridsalze hat bekanntlich die allgemeine Zusammensetzung $(R.OH)_2SnCl_4$ mit koordinativ sechswertigem Zinn. Die vorstehenden Zinnchloridverbindungen vom Typus $R.OH.2\,SnCl_4$ stehen bisher vereinzelt da.[2])

[1]) Über ein Zinn-4-chloridsalz des Triphenylcarbinols liegen in der Literatur keine Angaben vor. Es mag dies darin begründet sein, daß das einheitliche Salz der obigen Zusammensetzung nur unter sehr vorsichtigen Bedingungen erhalten wird.

[2]) Eine endgiltige Entscheidung über die Koordinationszahl des Zinns in diesen Verbindungen wird erst nach der Festlegung des Molargewichtes möglich sein.

Digitized by Google

Wie aus der gleichen Zusammensetzung der Doppelsalze des Triphenylcarbinols und des Tris-[phenyl-äthinyl]-carbinols folgt, ist die Möglichkeit der Bindung des zweiten Zinn-4-chlorid-Moleküls durch eine Äthinylgruppe wohl ausgeschlossen. Wir müssen vielmehr annehmen, daß die basische Eigenschaft des Methankohlenstoffs auch in den Äthinylcarbinolen allein für die Zusammensetzung der Salze maßgebend ist. Man wird die Mitwirkung der Acetylenlücke bei der Bildung des Dimolperchlorates deshalb ebenfalls ausschließen dürfen, zumal in den bekannten Dimolsulfaten vieler Triphenylcarbinole Verbindungen ähnlicher Zusammensetzung vorliegen.

Die Zersetzung der Zinnchloriddoppelsalze im Hochvakuum bis zur Gewichtskonstanz erfordert beim Tris-phenyl-äthinylcarbinol 10 Tage, bei der Anisylverbindung 3—4 Wochen, beim Triphenylcarbinol 5 Wochen.

Wir neigen zu der Ansicht, daß die Beständigkeit unserer Zinnverbindungen mit der „Basizität" des betreffenden Carbinols in Zusammenhang stehen kann; das Versuchsmaterial für endgültige Schlüsse ist aber noch nicht ausreichend. Es sei bemerkt, daß die vorliegende Umsetzung das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe im Ausgangsmaterial beweist, da sie der von Pfeiffer[1]) bearbeiteten Hydro- bzw. Alkoholyse des Zinn-4-chlorids völlig entspricht.

Bevor wir auf die Diskussion unserer Ergebnisse eingehen, soll die Frage erörtert werden, ob die Träger der beobachteten Halochromie tatsächlich die von uns formulierten Carbinole oder Umlagerungsprodukte sind. Wenn letzteres auch schon aus unserer ersten Mitteilung dadurch als recht unwahrscheinlich hervorgeht, daß die Halochromie nur im ersten Augenblick bei der Berührung der Substanz mit dem Reagens zu beobachten ist und dann schnell einer undefinierbaren schmutzigen Farbe weicht, hat doch K. H. Meyer[2]) noch auf die Möglichkeit hingewiesen, daß die Halochromie nicht den Äthinylkörpern zukommt, sondern beispielsweise im Falle des Diphenyl-[phenyl-äthinyl]-carbinols seinem Umlagerungsprodukt, dem Phenyl-benzal-acetophenon $(C_6H_5)_2$:C:CH.CO.C_6H_5.[3]) Die Umlagerungsfähigkeit des

[1]) Z. An. 87, 235 (1914). [2]) B. 55, 820 (1922).

[3]) Über den Mechanismus dieser Umlagerung siehe Scheibler u. Fischer, B. 55, 2903 (1922); vgl. dagegen Meyer u. Schuster, a. a. O. S. 820.

Digitized by Google

genannten Carbinols ist auch uns nicht unbekannt geblieben; sie ist noch vor der Veröffentlichung von Meyer und Schuster in der Dissertation des einen von uns beschrieben[1]), indessen war das Umlagerungsprodukt nicht aufgeklärt worden, wie es inzwischen von Meyer und Schuster geschehen ist. Die Halochromie des umgelagerten Produktes (hellgelb in konz. Schwefelsäure, ebenso mit Zinn-4-chlorid) ist nämlich deutlich erkennbar verschieden von der des Ausgangsmaterials (rotorange in konz. Schwefelsäure, ebenso mit Zinntetrachlorid). Diese Verschiedenheit war seinerzeit die Ursache, warum wir der Aufklärung des Umlagerungsproduktes nicht nachgegangen sind. Der Vergleich der Halochromie der beiden Isomeren hätte leicht davon überzeugen können, daß ein derartiges Umlagerungsprodukt nicht für die in Frage stehende Halochromie in Betracht kommt.[2])

Versuche, das Ausgangsmaterial aus den gefärbten Lösungen wieder zu gewinnen, haben überdies jetzt ergeben, daß dies unter Einhalten gewisser Bedingungen beim Diphenyl-[phenyl-äthinyl]-carbinol mit Ausbeuten von über 80 Proz., bezogen auf reine umkrystallisierte Substanz, gelingt. Das Tris-[phenyl-äthinyl]-carbinol konnte mit einer Ausbeute von 50 Proz., ebenfalls bezogen auf reine umkrystallisierte Substanz, aus konz. Schwefelsäure zurückgewonnen werden. Auch aus den entsprechenden krystallisierten Doppelsalzen mit Zinn-4-chlorid haben wir die Carbinole zurückgewonnen. So dürften alle Zweifel an der Stichhaltigkeit unserer früheren Folgerungen beseitigt sein.

Durch die vorstehenden Versuche ist nun der Vergleich des Triphenylcarbinols und seiner Analogen mit den Tris-[phenyl-äthinyl]-carbinolen bzg. der halochromen Eigenschaften vollkommen. Wir halten uns zu der Annahme berechtigt, daß die Übereinstimmung in den wesentlichen Punkten nicht nur formal ist, sondern einer gemeinsamen Ursache entstammt.

Der Analyse des festen Perchlorates des Tris-[anisyl-äthinyl]-carbinols entsprechend, darf man auch in den Lösungen der anderen Äthinylcarbinole, so des Tris-[phenyl-äthinyl]-carbinols, Dimolperchlorate erwarten. Ihnen stehen die sauren Sulfate

[1]) Diss. Weltzien, Hamburg 1921, S. 27 u. 52.

[2]) Vorländer (B. 56, 1136 [1923]) zeigt ebenfalls, daß β-Phenylbenzalacetophenon keine Neigung zur Bildung von Doppelverbindungen hat.

Digitized by Google

der Triphenylcarbinole gegenüber. Während die normalen Perchlorate unserer Tris-[aryl-äthinyl]-carbinole nicht isoliert werden konnten, sind solche bei den Triphenylcarbinolen bekannt. Dimolperchlorate von Triphenylcarbinolen sind bisher nicht beobachtet. Den Zinnchloriddoppelsalzen der Tris-[phenyl-äthinyl]-carbinole folgt in strenger Parallele das Zinnchloriddoppelsalz des Triphenylcarbinols, auch die Umwandlung in Zinnchloridalkoholate teilen beide Reihen.

Die bathochrome Wirkung der Phenyläthinylgruppe entspricht ebenso wie nach den Untersuchungen von Pfeiffer und Straus die der Styrylgruppe ungefähr derjenigen der Biphenylgruppe.[1])

Den Halochromieerscheinungen ungesättigter Ketone haben Stobbe[2]) sowie Pfeiffer[3]) entnommen, daß ein allmählicher Wechsel der Farbtiefe mit der Valenzbeanspruchung (Haftintensität) des Addenden erfolgt. Pfeiffer begründet diese Folgerung durch Annahme verschiedener Sättigungsgrade des zentralen C-Atoms. Hierauf beruht seine bekannte Theorie der Halochromieerscheinung. Bei seinen Untersuchungen über Derivate des Diphenylchlormethans, die in vollkommener Analogie zu den Triphenylcarbinolen Halochromie zeigen, kommt demgegenüber Straus[4]) zu dem Ergebnis, daß ein Einfluß des Addenden nur bezüglich der Farbintensität, nicht aber bezüglich der Farbtiefe besteht. Wir können dieses letztere Ergebnis für die von uns untersuchte Körperklasse bestätigen. Wie die Tabelle auf S. 250 zeigt, erzeugen verschiedene Addenden entweder genau dieselbe Farbtiefe[5]), oder aber wie z. B. Trichloressigsäure oder flüssiges Schwefeldioxyd überhaupt keine sichtbare Absorption. Straus weist bereits darauf hin, daß die Ursache für das verschiedene Verhalten der Ketone einerseits (Pfeiffer) und der substituierten Methylchloride bzw. Carbinole andererseits, wohl in der ungesättigten CO-Gruppe der Ketone zu suchen sein dürfte. Wir

---

[1]) Schlenk, A. **368**, 300, 302 (1909).

[2]) A. **370**, 93 (1909). [3]) A. **412**, 253 (1916).

[4]) Straus u. Dützmann, J. pr. **103**, 31 (1921). Vgl. auch die grundlegende Arbeit von Hantzsch, B. **55**, 965 (1922).

[5]) Leider hat sich eine quantitative Absorptionsuntersuchung wegen der Unbeständigkeit der halochromen Lösungen noch nicht ermöglichen lassen, so daß wir uns vorläufig auf den qualitativen Nachweis beschränken müssen.

Digitized by Google

möchten hierzu folgendes ergänzend bemerken: Aus der in Frage stehenden Verschiedenheit ergibt sich, daß bei den Ketonen der Sättigungsgrad des zentralen C-Atoms in erheblichem Umfange von der Natur des Addenden abhängt, während er bei den Methylchloriden und Carbinolen fast ausschließlich durch die am Zentralkohlenstoff haftenden organischen Gruppen bestimmt wird.

Nachschrift.

Nach Abschluß dieser Arbeit erhalten wir Kenntnis von der soeben erschienenen Veröffentlichung von Skraup und Freundlich über „Die Halochromieerscheinungen der Äthylen-Kohlenwasserstoffe und ihre Bedeutung für die Theorie der halochromen Verbindungen".[1]) Die Autoren kommen u. a. zu dem Ergebnis, daß auch ungesättigte Kohlenwasserstoffe Halochromieerscheinungen zeigen, und daß deshalb der Vergleich der Halochromie ungesättigter Ketone und Carbinole mit derjenigen der Triarylcarbinole unsicher geworden ist. Sie stellen fest, „daß bei den ungesättigten Ketonen die Halochromie mit Säuren und Metallhalogeniden eine Äthylenreaktion ist". Wenn auch diese Auffassung für eine Erklärung des Zwiespaltes bzgl. der verschiedenen Wirkung von Substituenten in der „chinoiden" Komponente einerseits in Chinhydronen, andererseits in den halochromen Salzen (mit Säuren und Metallsalzen) Vorteile bieten mag, so können wir uns doch den Skraupschen Folgerungen nicht anschließen. Es spricht dagegen die große Zahl der bekannten Zinn-4-chloridverbindungen von Alkoholen und Ketonen, welche gleichgültig, ob gesättigt oder ungesättigt, dem Typus $2X...SnCl_4$ sich unterordnen. Dies gilt insbesondere für alle ungesättigten Ketone ohne Rücksicht auf die Anzahl der in ihnen vorhandenen Lückenbindungen[2]), es gilt weiter auch für den in dieser Arbeit durchgeführten Vergleich von ungesättigten Carbinolen mit dem Triphenylcarbinol.

Die von Skraup und Freundlich herangezogene Farbreaktion beim Zusammengeben von Zinn-4-chlorid und Tolan[3]) tritt erst bei so großen Konzentrationen des letzteren auf, daß sie

[1]) A. 431, 243 (1923) veröffentlicht 18. V. 1923.

[2]) Pfeiffer, Organische Molekülverbindungen S. 35 u. 45. Vgl. übrigens bei Skraup selbst S. 263, Anm. 5.

[3]) A. 431, 248 (1923).

Digitized by Google

keinenfalls mit den von uns beobachteten Farberscheinungen der Acetylenanalogen des Triphenylcarbinols in Parallele gestellt werden kann. Unserer früheren Feststellung[1]), daß „bei richtiger Anordnung" im Gegensatz zu unseren Carbinolen keine Halochromie beim Tolan auftritt, ist in diesem Zusammenhange hinzuzufügen, daß wir naturgemäß nur Lösungen von ungefähr gleicher Konzentration verglichen haben.

Versuche.

p-Methoxy-phenyl-acetylen.

Die angegebene[2]) Methode ergab zu schlechte Ausbeuten. Wir haben folgenden Weg eingeschlagen. Anisaldehyd wurde mit Essigester und metallischem Natrium nach Claisen[3]) zum p-Methoxy-zimtsäureäthylester (Ausbeute 70 Proz.) kondensiert, sein Dibromid mit alkoholischer Kalilauge zur p-Methoxy-phenyl-propiolsäure[4]) verseift. Einmaliges 4stündiges Kochen mit der Lauge genügte dabei, um die Säure nach der Extraktion mit eiskaltem Toluol halogenfrei zu erhalten. Das Kupfersalz der Säure wurde durch Wasserdampf in Analogie zu einer Vorschrift von Straus[5]) zu p-Methoxy-phenyl-acetylen gespalten. Ausbeute 45 Proz. der Theorie.

p-Methoxy-phenyl-propiolsäurechlorid.

10 g p-methoxy-phenyl-propiolsaures Natrium werden in möglichst wenig Äther suspendiert und bei -20^0 tropfenweise unter Umschütteln 15 g reines Thionylchlorid zugegeben[6]). Dabei geht das Natriumsalz unter Verfärbung schnell in Lösung, während sich kolloidales Natriumchlorid abscheidet. Nach dem Erwärmen auf Zimmertemperatur und Absaugen vom Natriumchlorid werden überschüssiges Thionylchlorid und Äther im Vakuum bei Zimmertemperatur abdestilliert. Das zurückbleibende krystallisierte Rohprodukt wird durch Auskochen in Petroläther aufgenommen und erscheint in etwas gelblichen Nädelchen. Schmelzp. 43°, Ausbeute 5 g (= 51 Proz.). Die Substanz hat schwachen Benzoylchloridgeruch.

[1]) B. **54**, 2514 (1921). [2]) Manchot, A. **387**, 278 (1912).
[3]) Claisen, B. **23**, 977 (1890); Vorländer, A. **294**, 295 (1897).
[4]) Reychler, Bl. [3] **17**, 512 (1897). [5]) A. **342**, 222 (1905).
[6]) Vgl. Kopetschni u. Karzcag **47**, 235 (1914).

Digitized by Google

0,0648 g Subst.: 0,0476 g AgCl.
$C_{10}H_7O_2Cl$ (194,6) Ber. Cl 18,23 Gef. 18,16.

Aus dem Säurechlorid wurde durch Zerlegen mit Wasser die ursprüngliche Säure zurückgewonnen. Schmelzpunkt 139°.

Tris-[anisyl-äthinyl]-carbinol.

p-Methoxy-phenyl-äthinyl-magnesiumbromid[1]) (2 Mol) wird aus 6,2 g Bromäthyl, 1,2 g Magnesium und 6,3 g p-Methoxy-phenylacetylen in 50 ccm Äther dargestellt. Es erwies sich für die nachfolgende Umsetzung als vorteilhaft, den Äther von dem unlöslichen Reaktionsprodukt abzugießen und durch Chloräthyl, (60 ccm) in dem leicht Lösung eintritt, zu ersetzen. Unter kräftigem Turbinieren wird in die auf −20° gekühlte Lösung eine Auflösung von 4,5 g p-Methoxy-phenyl-propiolsäurechlorid (1 Mol) in 20 ccm Chloräthyl tropfenweise eingeführt, wobei Feuchtigkeit sorgfältig ausgeschlossen werden muß. Die Reaktionsmasse färbt sich auf Zugabe des Säurechlorids sofort tiefgelb; nach etwa 1 Stunde fällt ein gelber krystallinischer Niederschlag aus. Nach 5stündigem Rühren bei −20° ist die Reaktion beendet, der Geruch nach Säurechlorid verschwunden. Die Reaktionsmasse wird schnell unter Umrühren in einen Schütteltrichter, der mit einer eiskalten konz. Ammonchloridlösung beschickt ist, gegeben, wobei man zweckmäßig die Chlorammonlösung mit Chloräthyl überschichtet. Dann wird kräftig durchgeschüttelt und die abgetrennte hellbraune Chloräthylschicht zur Entfernung von Feuchtigkeit auf −78° abgekühlt. Das ausgeschiedene Eis wird abgetrennt und das Chloräthyl im Vakuum bei −20° aus einem Kolben in eine auf −78° gekühlte Vorlage abdestilliert. Es sei hervorgehoben, daß die angegebenen Operationen alle bei möglichst tiefer Temperatur ausgeführt werden müssen, weil nur so eine weitergehende Verharzung des Reaktionsproduktes vermieden wird. Das hinterbleibende braune Öl wird zweimal aus Chloräthyl mit Petroläther (Siedep. 30—50°) umgefällt. Es erstarrt beim Verreiben mit Petroläther zu einem hellbraunen amorphen Pulver, das sich beim Aufbewahren allmählich dunkler färbt. Im Schmelz-

[1]) Vgl. Jotsitch, Ж. **34**, 100; Bl. [3.] **28**, 922 (1902); Kohler und Reimer, Am. **33**, 356 (1905).

Digitized by Google

punktsröhrchen sintert und schmilzt es zwischen 55 und 60°. Ausbeute 4,5 g.

0,0913 g Subst.: 0,1523 g AgJ (Zeiselbestimmung),
0,0891 g Subst.: 0,1473 g AgJ („).

Die Bestimmungen wurden nach der von Zeisel[1]) für leicht flüchtige Substanzen angegebenen Methode im Bombenrohr unter Zusatz von Essigsäure-anhydrid ausgeführt, da bei der üblichen Methode trotz 10stündigen Kochens mit konz. Jodwasserstoffsäure (S = 1,96) keine quantitative Abspaltung der Methoxylgruppen erfolgte. Die Bombe darf nicht über 120° erhitzt werden.

0,0880 g Subst.: 0,2559 g CO_2 0,0411 g H_2O. — 0,0985 g Subst.: 0,2861 g CO_2 (feucht verbrannt). Die Verbrennungen müssen mit äußerster Vorsicht in langsamem Sauerstoffstrom vorgenommen werden.

$C_{28}H_{32}O_4$ (422,32) Ber. CH_3O 22,04 C 79,57 H 5,25
Gef. „ 22,04 „ 79,33 „ 5,23
„ 21,85 „ 79,24 „ —.

0,1383 g Subst. geben in 20,55 g Benzol eine Depression von 0,075°,
0,3102 g Subst „ „ 18,54 g „ „ „ „ 0,189°.
Molekulargewicht Ber. 422 Gef. 457, 451.

Tris[-anisyl-äthyl]-carbinol.

0,8 g Carbinol werden in 40 ccm absolutem Alkohol gelöst und mit 0,6 g Platinmohr in der üblichen Weise in Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. Man gibt zunächst 0,2 g Platin zu und den Rest in Portionen nach Bedarf. In 30 Stunden werden 298 ccm Wasserstoff (0°, 760 mm) aufgenommen, wobei die anfangs braungelbe Lösung nahezu farblos wird. Für 12 Atome Wasserstoff berechnen sich 255 ccm. Nach dem Abfiltrieren des Platins und Abdunsten des Alkohols hinterbleibt ein gelbes Öl. Dies wird in Benzin (50—60°) mit Tierkohle gekocht. Beim Einengen scheidet sich das Hydrierungsprodukt in langen farblosen Nadeln ab. Vor der Analyse wurde nochmals aus Petroläther umkrystallisiert. Schneeweiße zarte Nädelchen. Schmelzpunkt 74°.

3,265 mg Subst.: 9,200 mg CO_2, 2,370 mg H_2O. — 2,450 mg Subst.: 6,900 mg CO_2, 1,830 mg H_2O.

$C_{28}H_{34}O_4$ (434,27) Ber. C 77, 37 H 7, 89
Gef. „ 76,87, 76,83, „ 8,12, 8,36.

[1]) M. 7, 406 (1886).

Digitized by Google

Di[-anisyl-äthinyl]-[phenyl-äthinyl]-carbinol.

Zu 4 Molen p-Methoxy-phenyl-äthinyl-magnesiumbromid aus 2,5 g Bromäthyl, 0,48 g Magnesium und 2,8 g p-Methoxy-phenyl-acetylen in 20 ccm Äther wurde unter Kühlung auf −20° und kräftigem Rühren eine Lösung von 0,8 g Phenyl-propiolsäure-chlorid (1 Mol) in 5 ccm Äther tropfenweise zugegeben. Es tritt sofort Gelbfärbung ein und nach etwa einer halben Stunde fällt der gelbe Niederschlag ähnlich wie im vorbeschriebenen Beispiel aus. Nach 5stündigem Rühren wird die gelbbraune Reaktionsmasse auf Eis gegossen, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, mit Äther aufgenommen. Die braune Lösung wird mit Sodalösung gewaschen, getrocknet, der Äther im Vakuum entfernt. Das hinterbleibende braune Öl wird durch Umfällen aus Chloroform mit Petroläther gereinigt. Auch hier gelang es nicht, das Reaktionsprodukt in krystallisierter Form zu gewinnen, sondern als ein braunes Pulver.

0,1072 g Subst.: 0,3226 g CO_2, 0,0498 g H_2O. — 0,0964 g Subst.: 0,2924 g CO_2, 0,0438 g H_2O. — 0,0978 g Subst.: 0,1073 g AgJ (Zeiselbestimmung).[1])

$C_{27}H_{20}O_3$ (392,3) Ber. C 82,6 H 5,1 CH_3O 15,8
Gef. „ 82,8, 82,7 „ 5,2, 5,0 „ 14,5.

Halochromie.

Die halochromen Verbindungen müssen wegen ihrer leichten Zersetzlichkeit bei Temperaturen von −78° und darunter hergestellt werden. Hierdurch wird die Anzahl der brauchbaren Lösungsmittel erheblich eingeschränkt. Da außer den Carbinolen auch die Reagenzien (Überchlorsäure, Schwefelsäure, Zinn-4-chlorid usw.) nur in gelöstem Zustande zur Einwirkung gebracht werden können, so steht nur in wenigen Fällen ein Lösungsmittel zur Verfügung in dem einerseits das Carbinol und das Reagens leicht löslich, anderseits die Doppelverbindung schwer löslich ist.

Perchlorate. Die Perchlorate werden durch Zugeben einer auf −78° gekühlten Lösung von 70prozentiger Überchlorsäure in Äther-Chloroform im Überschuß zu einer gleich gekühlten Lösung des betreffenden Carbinols in Chloroform-Äther dargestellt. Die Perchlorate des Phenyl-äthinyl-diphenylcarbinols und des Tris-[phenyl-äthinyl]-carbinols waren wegen ihrer Löslichkeit in allen untersuchten Lösungsmitteln in festem Zustande nicht zu isolieren.

[1]) Die Zeiselbestimmung wurde in der üblichen Weise ausgeführt.

Digitized by Google

Die Lösungen sind bei der tiefen Temperatur recht beständig und zersetzen sich erst nach mehrstündigem Stehen allmählich unter Übergang der Farbe in schmutzig braun. Die feste Verbindung des *Tris-[anisyl-äthinyl]carbinols* wurde in folgender Weise gewonnen. Zu einer auf — 78° gekühlten Lösung von 1 g Carbinol in 6 ccm Chloroform und 1 ccm Äther wird langsam unter Umrühren eine auf — 78° gekühlte Lösung von 1 g 70prozentiger Überchlorsäure (über 4 Mol) in 4 ccm Äther und 1 ccm Chloroform gegeben. Das Perchlorat fällt als tiefblauer Niederschlag, der im auffallenden Lichte dunkelgrün aussieht. Er wird auf einen ausgeglühten, im Exsiccator über Phosphorpentoxyd befindlichen Tonscherben gegossen und der Exsiccator sofort evakuiert. Dabei ist darauf zu achten, daß das Perchlorat vom Lösungsmittel befreit wird, bevor es auf Zimmertemperatur kommt, da sonst schnelle Zersetzung unter Bildung eines schwarzen im Tonteller versinkenden Öls stattfindet. Man gewinnt so das Salz als schönes grünschillerndes Pulver, das einmal vom Lösungsmittel befreit, verhältnismäßig beständig ist. Es wird mit einem Hornspatel vorsichtig (!) vom Tonteller entfernt und im Hochvakuum über Phosphorpentoxyd und Kaliumhydroxyd bis zur Gewichtskonstanz bei Zimmertemperatur getrocknet (etwa 8—10 Tage). Das gegen Luftfeuchtigkeit verhältnismäßig beständige Salz ist recht explosiv, und verpufft selbst in chloroformfeuchtem Zustande beim Zerdrücken mit dem Hornspatel oft lebhaft. Der Oberflächenglanz und die Farbe gehen schon nach wenigen Stunden in schwarz über. Ausbeute an analysentrockener Substanz etwa 40 Proz.

0,1148 g Subst.: 0,2252 g CO_2, 0,0394 g H_2O. — 0,1192 g Subst.: 0,2376 g CO_2, 0,0417 g H_2O. — 0,1821 g Subst.: 0,0872 g AgCl. — 0,1194 g Subst.: 0,0557 g AgCl. — 0,1398 g Subst.: 0,1645 g AgJ. — 0,0988 g Subst.: 0,1120 g AgJ (Zeiselbestimmungen).

$C_{28}H_{22}O_{11}Cl_2$	(605,2)	Ber.	C 55,53	H 3,67	Cl 11,72	CH_3O	15,39
$C_{23}H_{21}O_7Cl$	(504,77)	„	„ 66,60	„ 4,19	„ 7,03	„	18,44
		Gef.	„ 53,52[1])	„ 3,84	„ 11,85	„	15,55
		„	„ 54,36	„ 3,88	„ 11,54	„	14,98.

Sulfate. Die Sulfate werden in derselben Weise wie die Perchlorate erhalten. Das Sulfat des Tris-[anisyl-äthinyl]-carbinols ist in Chloroform-Äther unlöslich.

[1]) Da die Substanz trotz guter Vermischung mit Quarzpulver während der Verbrennung auch beim vorsichtigsten Anwärmen sich schnell zersetzt, oft unter lebhafter Feuererscheinung, so waren bessere Kohlenstoffanalysen nicht zu bekommen.

Digitized by Google

Hydrochloride. Diese wurden durch Zugeben eines Überschusses einer bei — 78° hochkonzentrierten ätherischen Salzsäure zu der auf — 78° gekühlten Lösung des betreffenden Carbinols in Äther hergestellt. Färbungen siehe Tabelle S. 250.

Das Hydrochlorid des Tris-[anisyl-äthinyl]-carbinols fiel als tiefblauer Niederschlag von grünem Oberflächenglanz aus. Wir haben es isoliert ähnlich wie vorstehend für das Perchlorat beschrieben ist. Im Augenblick seiner Erwärmung auf Zimmertemperatur zersetzte es sich vollständig unter Abgabe von Salzsäure, wodurch eine Analyse unmöglich wurde. Es dürfte als saures Salz aufzufassen und vielleicht dem bei — 60° beständigen Hydrochlorid des Triphenylchlormethans $C_6H_5.CCl...6HCl$ [1]) ähnlich zusammengesetzt sein.

Zinn-4-chloridsalze.

Triphenylcarbinol. Zu einer auf — 78° [2]) abgekühlten Lösung von 1 g Triphenylcarbinol in 40 ccm Schwefelkohlenstoff und 15 ccm Chloräthyl wird eine ebenfalls auf — 78° gekühlte Lösung von 1 g Zinn-4-chlorid in 4 ccm Schwefelkohlenstoff und 4 ccm Chloräthyl gegeben. Das Salz fällt als orangegelber Niederschlag, der durch mehrfaches Digerieren und Dekantieren mit dem gleichen Lösungsmittel gewaschen, mit der Tonkerze abgesaugt, dann wieder im gleichen Lösungsmittel suspendiert und endlich, wie beim Perchlorat des Tris-[anisyl-äthinyl]-carbinols beschrieben ist, isoliert wird. Das Salz darf nur möglichst wenig mit der Luftfeuchtigkeit in Berührung kommen, da es sonst leicht unter Braunfärbung schmierig wird. Ausbeute 2 g. Man trocknet einige Stunden im Vakuum der Wasserstrahlpumpe über Phosphorpentoxyd und Kaliumhydroxyd. Zinn und Halogen werden durch Zersetzung der Substanz mit Wasser bestimmt, das Zinn als SnO_2 nach der üblichen Methode, das Chlor im Filtrat als Chlorsilber.

0,1097 g Subst.: 0,1155 g CO_2, 0,0248 g H_2O. — 0,1019 g Subst : 0,1078 g CO_2.[3]) — 0,1000 g Subst : 0,1075 g CO_2.[3]) — 0,1549 g Subst.: 0,0590 g SnO_2, 0,2269 g AgCl. — 0,1689 g Subst.: 0,0655 g SnO_2, 0,2470 g AgCl.

[1]) K. H. Meyer, B. 41, 2576 (1908).

[2]) Arbeitet man bei Zimmertemperatur, so erhält man ein Präparat, das etwa 0,5 Proz. Zinn zu viel und 1 Proz. Chlor zu wenig enthält, was auf Salzsäureabspaltung schließen läßt.

[3]) Feucht verbrannt.

Digitized by Google

$C_{19}H_{16}OSn_2Cl_8$ (781,3)
Ber. C 29,19 H 2,07 Sn 30,39 Cl 36,31
Gef. „ 28,72, 28,86, 29,33 „ 2,53 „ 30,00, 30,55 „ 36,24, 36,18.

Das Salz gibt beim längeren Verweilen im Hochvakuum über P_2O_5 und KOH Salzsäure und Zinn-4-chlorid ab, bis es nach etwa 5 Wochen gewichtskonstant wird. Dann sind jedoch keine stöchiometrischen Verhältnisse zu erkennen, die Zusammensetzung wechselt. Gef. Sn z. B. 23,73 Proz. und 28,87 Proz., Cl 27,28 Proz. und 31,10 Proz.

Trianisyl-carbinol.[1]) Auf dieselbe Weise wie das Zinnsalz des Triphenylcarbinols bereitet, fällt die Doppelverbindung als rotorangefarbiges Pulver, löslich in Chloräthyl, unlöslich in Schwefelkohlenstoff. Ihr Verhalten im Hochvakuum wurde noch nicht untersucht.

0,3701 g Subst.: 0,1250 g SnO_2, 0,4900 g AgCl. — 0,1865 g Subst.: 0,0595 g SnO_2, 0,2415 g AgCl. — 0,2334 g Subst.: 0,0799 g SnO_2, 0,3027 g AgCl. — 0,2970 g Subst.: 0,1033 g SnO_2, 0,3946 g AgCl.

$C_{22}H_{22}O_4Sn_2Cl_8$ (871,4)	Ber. Sn 27,25		Cl 32,56
	Gef. „	26,61	„ 32,75
		25,13	32,03
		26,96	32,87
		27,40	32,83

[*Phenyl-äthinyl*]-*diphenyl-carbinol.* Zu einer Lösung von 0,5 g Carbinol in 6 ccm Chloräthyl (— 78°) wird langsam unter Umrühren eine Lösung von 1 g $SnCl_4$ in 1 ccm Chloräthyl (— 78°) gegeben. Das Salz fällt als rotoranger Niederschlag der bald missfarbig wird. In geringen Konzentrationen bleibt der Niederschlag aus. Beim Erwärmen auf Zimmertemperatur tritt Zersetzung ein.

Tris-[*phenyl-äthinyl*]-*carbinol.* Zu einer Lösung von 0,4 g Substanz (1 Mol) in 12 ccm Chloräthyl gibt man bei — 78° eine Lösung von 1 g Zinn-4-chlorid (etwa 3 Mole) in 3 ccm Chloräthyl. Das Salz fällt mit tiefblauvioletter, im auffallenden Licht dunkelgrüner Farbe, zunächst ölig. Nach $^1/_2$ stündigem Stehen im Kältebad ist es fest geworden und wird wie oben isoliert. Dunkelviolettes Pulver. Ausbeute 0,2 g. Das in frischem Zustand analysierte, vorher durch Auswaschen von anhaftendem

[1]) Ebenso wurde auch das Zinn-4-chloridsalz des Dianisyl-phenylcarbinols dargestellt. Es war rotorange und schön krystallisiert. Die Analysen werden wir gelegentlich nachholen.

Digitized by Google

überschüssigem Zinntetrachlorid befreite Salz enthält mehr als 1 Mol $SnCl_4$ auf 1 Mol Carbinol; doch gelingt es nicht, konstant zusammengesetzte Präparate zu erhalten. Erst nach dem Verweilen (etwa 10 Tage) im Hochvakuum über P_2O_5 und KOH hat das Salz eine konstante Zusammensetzung der Formel $(C_6H_5.C.C)_3{:}C.OSnCl_3$.

0,0777 g Subst.: 0,1526 g CO_2, 0,0199 g H_2O. — 0,0792 g Subst.: 0,0213 g SnO_2, 0,1639 g AgCl. — 0,1374 g Subst.: 0,0357 g SnO_2, 0,1055 g AgCl. — 0,1169 g Subst.: 0,0325 g SnO_2, 0,0949 g AgCl (nach Carius).

$C_{25}H_{15}OSnCl_3$

Ber. C 53,95	H 2,72	Sn 21,34		Cl 19,13
Gef. „ 53,58	„ 2,87	„ 21,18, 20,51, 21,48		„ 19,96, 19,04, 19,74.

Tris-[anisyl-äthinyl]-carbinol. Zu einer auf $-78°$ gekühlten Lösung von 0,5 g Substanz in 12 ccm Chloräthyl gibt man langsam unter Umrühren eine Lösung von 0,5 g Zinntetrachlorid in 2 ccm Chloräthyl. Das Salz fällt mit tiefblauer Farbe, in der Aufsicht dunkelgrün glänzend. Man gießt auf einen Tonteller im Exsiccator (wie oben) und evakuiert. Man erhält so ein trocknes blauviolettes Pulver, das seine Farbe noch mehrere Tage behält, gegen Luftfeuchtigkeit auch weniger empfindlich als alle oben beschriebenen Zinnsalze ist. Ausbeute 0,7 g. Will man das frische Salz zur Analyse bringen, so saugt man es mit der auf $-78°$ gekühlten Tonkerze ab, wäscht mit Chloräthyl nach, suspendiert wieder in Chloräthyl und isoliert wie oben.

0,1233 g Subst.: 0,1599 g CO_2, 0,0284 g H_2O. — 0,0792 g Subst.: 0,1046 g CO_2, 0,0194 g H_2O. — 0,0855 g Subst.: 0,0273 g SnO_2, 0,1026 g AgCl. — 0,1281 g Subst.: 0,0405 g SnO_2, 0,1598 g AgCl.

$C_{28}H_{22}O_4Sn_2Cl_8$ (942,4)

Ber. C 35,63	H 2,35	Sn 25,14		Cl 30,07
Gef. „ 35,38, 36,03	„ 2,57, 2,74	„ 25,15, 24,91		„ 29,69, 30,86.

Die Substanz verliert über Kali im Hochvakuum allmählich Salzsäure und Zinn-4-chlorid und ist bei der Zusammensetzung $[CH_3O.C_6H_4.C{:}C]_3{:}C.OSnCl_3$ konstant.

0,1001 g Subst.: 0,1930 g CO_2, 0,0325 g H_2O. — 0,1277 g Subst.: 0,0293 g SnO_2, 0,0880 g AgCl. — 0,1505 g Subst.: 0,0355 g SnO_2, 0,1032 g AgCl.

$C_{28}H_{21}O_4SnCl_3$ (646,39)

Ber. C 52,00	H 3,28	Sn 18,37		Cl 16,46
Gef. „ 52,60	„ 3,63	„ 18,07, 18,58		„ 17,05, 16,96.

Digitized by Google

Rückgewinnung der Carbinole aus den Lösungen ihrer Sulfate und Perchlorate, sowie aus ihren Zinnsalzen.

[Phenyl-äthinyl]-diphenyl-carbinol. Zu einer auf —78° gekühlten Lösung von 1 g Carbinol (1 Mol) in 20 ccm absolutem Äther wurde unter lebhaftem Turbinieren eine auf — 78° gekühlte Lösung von 9 g konz. Schwefelsäure (etwa 25 Mol) in 5 ccm Äther sehr langsam zugegeben. Dann wurde über die tief-rotorange gefärbte Lösung ein langsamer Strom von Ammoniak geleitet, während dessen weiterhin bei —78° sehr scharf turbiniert wurde. Nach etwa 1—1½ Stunden war die Schwefelsäure neutralisiert. Nach dem Erwärmen auf Zimmertemperatur wurde mehrmals zur Entfernung des Ammonsulfats und Ammoniaks mit Wasser gewaschen, mit Pottasche getrocknet und der Äther im Vakuum verdampft. Das zurückbleibende Öl erstarrte beim Verreiben mit Petroläther sofort krystallinisch. Ausbeute 1 g, Schmelzp. 74°. Aus Benzin + Benzol umkrystallisiert hatte es sofort den richtigen Schmelzp. 81° (Mischprobe). Die Ausbeute an umkrystallisiertem Material ist 0,8 g. In einem Parallelversuch wurde die gleiche Menge Carbinol unter gleichen Bedingungen aber ohne Schwefelsäure mit Ammoniak behandelt, wobei das reine Carbinol zu 86 Proz. zurückgewonnen wurde. Man kann also sagen, daß während der Behandlung mit Schwefelsäure unter den angegebenen Bedingungen praktisch kaum eine Umlagerung stattgefunden hat.

Läßt man die in der oben angegebenen Weise dargestellte Lösung des [Phenyl-äthinyl]-diphenyl-carbinol-sulfats bis zum völligen Umschlag der Farbe von tief-rotorange in rein gelb im Kältebade stehen (etwa 24 Stunden) und arbeitet dann auf, wie oben angegeben, so erhält man das Phenyl-benzal-acetophenon in fast quantitativer Ausbeute. Schmelzp. 86—87°.

Tris-[phenyl-äthinyl]-carbinol. Zu einer auf —115° gekühlten Lösung von 0,5 g Carbinol in 15 ccm Chloroform und 3 ccm absolutem Äther wurde eine Lösung von 3,7 g (etwa 25 Mol) konz. Schwefelsäure in 4 ccm Äther, ebenfalls gekühlt auf — 115°, gegeben. Die tiefblau-violette Lösung wurde, wie beim vorhergehenden Versuch angegeben, durch Überleiten von NH_3 unter lebhaftem Rühren bei — 115° neutralisiert. Aufgearbeitet wie oben. Beim Versetzen der stark eingeengten Chloroformlösung mit Petroläther bis zur Trübung scheidet sich das Car-

Digitized by Google

binol in gelbbraunen Krystallen ab (Rohausbeute 0,48 g). Nach mehrmaligem Umkrystallisieren hinterbleiben 0,25 g vollkommen farbloser Krystalle (50 Proz. der angewandten Menge). Schmelzpunkt 130—131° (Mischprobe).

Tris-[anisyl-äthinyl]-carbinol. Alle Versuche, diese Substanz in gleicher Weise aus ihrem Sulfat zu regenerieren, ergaben nur braune Öle, die mit konz. Schwefelsäure nicht mehr die blaue Farbe gaben, also auch nicht mehr das Carbinol enthielten. Hier tritt eine Umlagerung offenbar erheblich leichter ein, als in den vorbeschriebenen Fällen.

Demgegenüber gelingt es, die Substanz aus ihrem Zinn-4-chloridsalz zurückzugewinnen.

0,3 g des Carbinols wurden, wie oben beschrieben, in das Zinnsalz verwandelt, mit der auf —78° vorgekühlten Tonkerze abgesaugt, mit zinn-4-chloridhaltigem Chloräthyl nachgewaschen und mit einer auf —78° gekühlten Mischung von 10 ccm Chloroform und 10 ccm Chloräthyl aufgelöst, wobei die Zinn-4-chloridverbindung ständig auf —78° gekühlt gehalten werden muß. Hierzu wurden unter Turbinieren 20 ccm Aceton mit einem Wassergehalt von 3—4 Proz., gekühlt auf —78°, gegeben. Der Farbenumschlag über grün in braun erfolgte nur äußerst langsam. Nach 2 Stunden wurde wie oben aufgearbeitet. Das hinterbleibende Öl wurde durch mehrmaliges Umfällen aus Chloroform mit Petroläther gereinigt, wobei es zu einem braunen Pulver erstarrt, das mit den bekannten Reagenzien dieselben Halochromieerscheinungen liefert wie das Ausgangsmaterial. Hierdurch ist bewiesen, daß die Zinndoppelverbindung die des Carbinols und nicht des Umlagerungsproduktes ist.

Ebenso haben wir das Zinn-4-chloridsalz des *Tris-[phenyl-äthinyl]-carbinols* wieder zu dem Carbinol zerlegt. Aus 1,5 g Carbinol wurde das Zinnsalz bereitet, mit der auf —78° vorgekühlten Tonkerze abgesaugt, mit Zinn-4-chlorid-haltigem Chloräthyl nachgewaschen und mit einem Gemisch von 20 ccm Chloroform und 10 ccm Chloräthyl (—78°) aufgenommen. Auch hier ist wesentlich, daß die Zinnverbindung niemals aus dem Kältebad (—78°) herauskommt. In die tiefblaue Lösung wurden langsam unter Rühren wie oben 20 ccm feuchtes Aceton (—78°) gegeben (3—4 Proz. Wasser), wobei allmählich Farbenumschlag eintritt. Nach einigem Stehen im Kältebad wurde auf Zimmertemperatur erwärmt, mit verdünnter Sodalösung gewaschen,

Digitized by Google

getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum abgedunstet. Das zurückbleibende tiefbraune Öl wurde durch mehrmaliges Lösen in Chloroform und Fällen mit Petroläther von zuerst ausfallenden schwarz-braunen Verunreinigungen abgetrennt und krystallierte schließlich. Durch noch viermal wiederholtes Umfällen erhielten wir farblose Krystalle vom Schmelzp. 130 bis 131° (Mischprobe), Ausbeute an reinsten Krystallen 0,1 g.

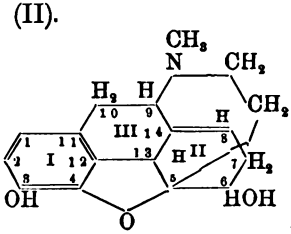
Die Zinndoppelverbindung des *Triphenylcarbinols* wurde durch Aufnahme in verdünnte Sodalösung zerlegt. Durch Ausäthern und Umlösen aus Alkohol ist das Triphenylcarbinol sofort rein; Schmelzp. 161°.

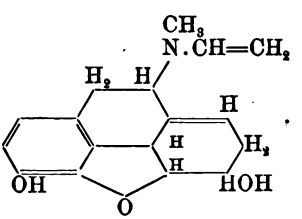
Einige Bemerkungen zur Konstitution des Morphins;

von *Heinrich Wieland* und *Ernst Koralek.*

(Eingelaufen am 3. Juni 1923.)

Vor 12 Jahren wurde in einer Abhandlung über Abbauversuche am Morphin eine Strukturformel für dieses Alkaloid erörtert[1]), die sich von allen bisher diskutierten dadurch unterscheidet, daß der tertiäre Stickstoff nicht einem Ring eingefügt ist (wie in der Formel von Knorr I), sondern eine Vinylgruppe trägt (II).

I 

II 

Dafür daß nur *eine* reaktive Doppelbindung im Morphin feststellbar ist, wurde eine Erklärung in dem Umstand gesucht, daß die Base ein Mol Wasser ungemein fest gebunden enthält,

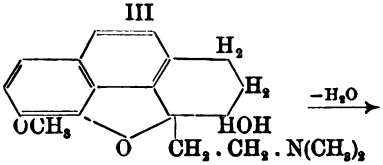
[1]) A. 382, 306 (1911)

Digitized by Google

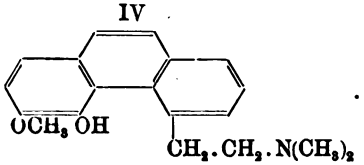
das möglicherweise an der Vinylgruppe addiert sein konnte. Aber der entscheidende Versuch ergab, daß dem nicht so ist. Vollkommen wasserfreies Morphin in vollkommen trockenem Alkohol nahm bei der Hydrierung mit Palladiumschwarz nur *ein* Mol Wasserstoff auf; es entstand das im Ring II völlig hydrierte, schon bekannte Dihydromorphin. Im gleichen Sinne verlief ein Versuch, an die vermutete Vinylgruppe in der stark bromwasserstoffsauren Lösung des entwässerten Alkaloids Brom anzulagern. Ebensowenig gelang es, an das krystallwasserfreie Diacetylmorphin in Chloroformlösung Brom zu addieren.

Mit diesen Erhebungen, die schon im Jahre 1914 gemacht wurden, sind wir von der Vinylformel abgerückt und haben damals mit Versuchen begonnen, die Verknüpfungsstelle des heterocyclischen Ringes mit dem Phenanthrenring zu ermitteln. Die Formel von Knorr (I) gibt keine Erklärung dafür, warum bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Methylmorphimethin (III) der Übergang in Methylmorphol mit der Abspaltung der Seitenkette $-CH_2-CH_2.N(CH_3)_2$ verknüpft ist. An sich könnte Ring II auch durch einfache Wasserabspaltung nach folgendem Schema sich zum aromatischen System absättigen.

III



IV



Mit Aussicht auf Erfolg erscheint nur ein Vorgehen verbunden, das Ring II *nicht* aromatisch werden läßt und das nach Entfernung des Stickstoffs, vielleicht auf dem schon beschrittenen Wege[1]), das Molekül von Ring I her öffnet.

Unsere Absicht war, den Abbau durch erschöpfende Methylierung über das tetrahydrierte Methylmorphimethin auszuführen, und wir haben, auch schon vor 9 Jahren, diese Substanz vom Dihydrocodein aus erhalten. Das Dihydromorphimethin, das dann katalytisch weiter hydriert wurde, ist nicht identisch mit Vongerichtens Hydrierungsprodukt von Methylmorphimethin. Seine Doppelbindung liegt zwischen 9 und 10, während die des Isomeren sich im Ring II befindet. Die beiden

[1]) A. 382, 306 (1911).

Digitized by Google

Basen geben bei der katalytischen Hydrierung die gleiche Tetrahydroverbindung. Die Fortsetzung der Untersuchung ist durch den Ausbruch des Krieges vereitelt worden, die Aussichten, sie wieder aufzunehmen, sind gering. Da wir aber doch die Widerlegung und Preisgabe der sog. Vinylformel, die in der Literatur mehrfach diskutiert wurde, bekannt geben möchten, so teilen wir gleichzeitig von unserem experimentellen Material das mit, was nicht schon in den mittlerweile veröffentlichten Abhandlungen von Mannich und Löwenheim[1]), ferner von Freund, Melber und Schlesinger[2]) enthalten ist.

Der Vorschlag von Gulland und Robinson[3]), die Seitenkette an das tertiäre C-Atom 13 zu knüpfen, bedeutet zweifellos einen Fortschritt in der schwierigen Frage der Morphin-Konstitution. Diese Formel erklärt jedenfalls, daß die Seitenkette das Molekül verlassen muß, wenn Ring II aromatisch wird, es sei denn, daß sie vorher von 13 auf 8 (Apomorphin und Morphothebain) oder auf 5 (Thebenin) überspringt.

Dihydrokodein.

Im Gegensatz zu den vorliegenden Angaben haben wir bei der Hydrierung von Kodein in alkoholischer Lösung ein Dihydroprodukt vom Schmelzp. 112—114° erhalten. 20 g Kodein werden, in 40 ccm Alkohol gelöst, mit 1 g Palladiumschwarz unter Wasserstoff geschüttelt. Nach $1^1/_2$—2 Stunden ist 1 Mol Wasserstoff aufgenommen. Die hydrierte Base, die beim Abdunsten des Alkohols in Krystallen herauskommt, wird aus der dreifachen Menge 80-proz. Methylalkohols umkrystallisiert und zeigt dann den angegebenen Schmelzpunkt.

0,1525 g Subst.: 0,4011 g CO_2 und 0,1101 g H_2O.

$C_{18}H_{23}O_3N$ (301)	Ber. C 71,76	H 7,64
	Gef. „ 71,73	„ 7,89

Mannich und Löwenheim geben an, daß außer den beiden Modifikationen des Dihydrokodeins vom Schmelzp. 55° (nach Oldenberg 62 bis 63°) und 87—88° noch eine dritte, krystallwasserfreie vom Schmelzpunkt 111—112° existiere. Wir haben stets diese letzte erhalten. Daß sie konstitutionell von den anderen Präparaten nicht verschieden ist, geht daraus hervor, daß wir aus ihr das gleiche Jodmethylat bekamen, das von Freund in der zitierten Arbeit (S. 14) beschrieben wird (Schmelzp. 257—260°; J ber.

[1]) Ar. **258**, 295 (1920).
[2]) J. pr. **101**, 1 (1921).
[3]) Soc. **123**, 980 (1923).

Digitized by Google

28,66, gef. 28,88). Das *Chlorhydrat* des *Dihydrokodeins* wird durch vorsichtigen Zusatz von ätherischer Salzsäure zur alkoholischen Lösung der Base krystallisiert erhalten. Schmelzp. 256° nach vorheriger Braunfärbung.

Dihydro-methylmorphimethin (*Des*-N-Methyl-dihydrokodein).

Diese durch kurzes Kochen des Dihydro-Kodeinjodmethylats in 10%iger Natronlauge als Öl erhaltene Base wurde durch ihr Chlorhydrat charakterisiert. Es krystallisiert beim langsamen Eindunsten der wäßrigen Lösung aus und wird aus der alkoholischen Lösung mit wenig Äther rein erhalten. Schmelzpunkt 133°.

0,1880 g Subst.: 0,0764 g AgCl.

$C_{19}H_{25}O_2N.HCl$ (351,4) Ber. Cl 10,08
Gef. „ 10,05

Daß die Base nicht mit dem Hydro-methylmorphimethin Vongerichtens[1]) identisch ist, geht aus den verschiedenen Schmelzpunkten der Jodmethylate hervor. Das quartäre Salz der neuen Base schmilzt bei 160° (Freund und Mitarbeiter geben 173—176° an), das V.s bei 263°.

Beim Erhitzen der mit Silberoxyd in Freiheit gesetzten quartären Base wurde zwar Trimethylamin abgespalten, aber der stickstofffreie Rückstand trotzte allen Reinigungsversuchen.

Tetrahydro-methylmorphimethin.

Diese Base bildet das Endprodukt der katalytischen Hydrierung von Methylmorphimethin und von den beiden isomeren Dihydroverbindungen. Es wurde jeweils in 20-proz. alkoholischer Lösung mit Palladiumschwarz unter Wasserstoff geschüttelt, bis die Reaktion nach kurzer Zeit zum Stillstand kam. Die Krystallisation der farblosen Tetrahydrobase gelang nicht, dagegen konnten wir außer dem von Freund und Mitarbeitern beschriebenen Jodmethylat das Chlorhydrat in krystallisierter Form gewinnen. Es wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Schmelz punkt 226°.

0,1976 g Subst.; 0,0796 g AgCl.

$C_{19}H_{27}O_3N.HCl$ (353,4) Ber. Cl 9,91
Gef. „ 9,96

Bei der Analyse des krystallwasserfreien Jodmethylats erhielten wir für C 51,94 und 52,09, H 7,10 anstatt C 52,28 und H 6,53.

Der Abbau der Base lieferte neben Trimethylamin nur unerfreuliche amorphe Produkte.

[1]) B. 32, 1048 (1899).

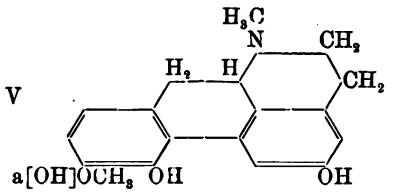
Digitized by Google

Die Entmethylierung des Morphothebains

(mitbearbeitet von *E. Waser*).

Das Morphothebain (V) ist der 3-Methyläther des 6-Oxy-apomorphins.

V



Von dem Gedanken ausgehend, daß dieses Oxy-apomorphin (V a) vielleicht eine gleichartige therapeutische Verwendung finden könne, wie Apomorphin selbst, haben wir uns mit der Entmethylierung des aus Thebain leicht zugänglichen Morphothebains beschäftigt, die uns auch unter ganz bestimmten Bedingungen gelungen ist.

2 g Morphothebain-bromhydrat werden mit 20 ccm n-Bromwasserstoffsäure im CO_2-gefüllten Einschlußrohr 8 Stunden lang auf 170° erhitzt. Nach dem Erkalten findet man einen Teil des dunklen Rohrinhalts in Krystallen, einen anderen als Öl ausgeschieden. Man bringt alles unter Nachspülen mit Wasser in eine Glasschale und läßt die dunkle Flüssigkeit im Vakuumexsiccator, der mit konz. Schwefelsäure und festem Ätzkali beschickt ist, in der Kälte eindunsten. Bald beginnt das Bromhydrat des Oxy-apomorphins feine Krystalle auszuscheiden. Ehe sich Schmieren dazu gesellen, saugt man ab, wäscht mit verdünnter Bromwasserstoffsäure nach und krystallisiert das Salz aus heißem, schwach HBr-saurem Wasser unter Zugabe einer Spur Zinkstaub um. Bei Wiederholung dieser Operation werden die bisher noch gelbgrünen Nädelchen in fast farblosem Zustand gewonnen. Das Bromhydrat schmilzt bei 261—262° unter Schwärzung.

0,1237 g Subst.: 4,45 ccm N (19°, 713 mm).

$C_{17}H_{17}O_3N.HBr$ (364) Ber. N 3,84

Gef. „ 3,87.

Die wäßrige Lösung des Salzes gibt mit Eisenchlorid oder einem Tropfen konz. Salpetersäure sofort rotbraune Färbung. Silbernitrat wird sofort reduziert. Die freie Base ist gegen Luftsauerstoff noch weit empfindlicher als Apomorphin. Ihre Lösungen in Alkali färben sich an der Luft sehr rasch dunkel.

Digitized by Google

Die Einwirkung der durchdringenden Radiumstrahlen auf Kaffein;

von *Anton Kailan.*

(Eingelaufen am 4. Juni 1923.)

Bei einer großen Anzahl von Reaktionen[1]) hat sich mit nur sehr wenig Ausnahmen sowohl in wäßrigen als auch in nichtwäßrigen Lösungen die Zahl der unter dem Einfluß der durchdringenden Radiumstrahlung entstandenen oder zersetzten Molekeln von der gleichen Größenordnung ergeben wie die der Ionenpaare, die von dem absorbierten Anteil der (β- und γ-) Strahlen erzeugt worden wäre, falls das betreffende Medium in gasförmigem Zustande in so großer Schichtdicke vorhanden gewesen wäre, daß es den gleichen Strahlungsanteil wie die tatsächlich vorhandene Flüssigkeit hätte absorbieren können.

Nun haben E. v. Knaffl-Lenz und W. Wiechowski[2]) gezeigt, daß entgegen anderweitigen Befunden[3]) Mononatriumurat weder durch Emanation noch durch deren Spaltprodukte noch auch durch Einwirkungsprodukte der Emanation auf Wasser oder Luft zersetzt wird. Es war daher von Interesse, zu untersuchen, ob nicht ein der Harnsäure so nahestehender Körper wie das Kaffein eine Ausnahme von obiger Regel mache. Um diese Frage zu entscheiden, wurden die nachstehend beschriebenen Versuche angestellt.

Als Strahlungsquelle wurde dabei das Präparat Nr. 17 verwendet, das im Jahre 1911 110,4 mg Radiumchlorid in 392,8 mg Radium-Bariumchlorid enthalten hatte. Es war in einem Glaseimerchen von 0,3 mm Wandstärke eingeschlossen, dieses wieder in ein Glasrohr von 0,7 mm Wandstärke eingeschmolzen, so daß nur jene Strahlen zur Wirkung gelangten, die etwa 1 mm Glas durchdringen können, also von den primären β-Strahlen nur ein Teil der von Ra C ausgehenden. Das Glasrohr tauchte in 105 g einer 1,2 %igen wäßrigen Lösung von wiederholt aus Wasser umkristallisiertem

[1]) Vgl. Phys. Chem. **98**, 474 (1921); Wien. Akad. Ber. IIa, **130**, 315, 469 (1921); **131**, 569 (1922).

[2]) H. **77**, 303 (1912); M. **33**, 451 (1912).

[3]) Z. B. Gudzent, Z. f. ärztl. Fortbild. 1910; P. Mesernitzky, C. r. **154**, 770 (1912).

Digitized by Google

Kaffein, die sich in einem gedämpften, schon wiederholt zu ähnlichen Versuchen benützten, mit eingeriebenem Stopfen versehenen Jenenser Erlenmeyerkolben von 200 cm³ Fassungsraum befand.

Das zur Bereitung der Lösungen und zum Umkrystallisieren verwendete Wasser war dreimal destilliert worden, einmal im Destillationsapparate des Wiener Radiuminstitutes und sodann noch je einmal mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung und mit Natriumbisulfat unter Benützung von Zinnkühlern.

Der wie oben beschrieben beschickte Erlenmeyerkolben wurde vor Licht geschützt durch 62 Tage bei 6—11° in der Kasse der Radiumkammer des Wiener Radiuminstituts aufbewahrt, in der sich gleichzeitig kein anderes Präparat von vergleichbarer Stärke befand.

Ein anderer Teil der Kaffeinlösung wurde als „Blindversuch" gleichfalls vor Licht geschützt in der Radiumkammer, jedoch außerhalb der Kasse gleich lang aufbewahrt.

Nach der erwähnten Zeit war in beiden Gefäßen Kaffein auskrystallisiert. Von den beim Stehenlassen bei Zimmertemperatur wieder erhaltenen vollkommen klaren Lösungen zeigte die des Radiumversuches $d\frac{19{,}8^0}{4^0} = 1{,}00166$, die des Blindversuches $d\frac{19{,}8^0}{4^0} = 1{,}00158$; das spezifische Leitvermögen bei 25° betrug für die erstere Lösung $181 \cdot 10^{-6}$, für die letztere dagegen nur $11 \cdot 10^{-6}$ reziproke Ohm. Neben dieser sehr starken Zunahme kommt die durch Einwirkung des Lösungswassers und der Strahlen auf die Gefäßwände bedingte überhaupt nicht in Betracht. Denn wie früher[1]) gezeigt worden ist, stieg die spezifische Leitfähigkeit von destilliertem Wasser im gleichen Gefäße mit dem nahezu gleich starken Präparate Kopf (80,5 mg Radiummetall) im Verlaufe von 96 Tagen nur von 2,4 auf $2{,}6 \cdot 10^{-6}$ reziproke Ohm.

Je 10,000 g der bestrahlten und der nichtbestrahlten Lösung gaben nach dem Abdampfen auf dem Wasserbade und mehrstündigem Verweilen im Chlorcalciumexsiccator 0,1190 bzw. 0,1191 g Rückstand, der nach $1^1/_2$ stündigem Erhitzen im Trockenschrank auf 105—130° auf 0,1148 bzw. 0,1169 g abnahm. Der so erhaltene Rückstand aus der bestrahlten Lösung schmolz unter Graufärbung bei 232°, während der Rückstand aus der nicht bestrahlten Lösung weiß blieb und den im Schrifttum angegebenen Schmelzpunkt von 234° zeigte. Mit Phenolphthalein als Indicator wurden je 5 cm³ beider Lösungen auf Zusatz von je 0,03 cm³ 0,06507 normaler Barytlauge gerötet, mit Methylorange als Indikator erforderten bis zur Erreichung des gleichen Farbtones 5 cm³ der bestrahlten Lösung immer um 0,09 cm³ 0,0992 normaler Salzsäure mehr als 5 cm³ der nicht bestrahlten Lösung z. B. rot: 0,20 cm³ HCl bzw. 0,11 cm³ HCl und beim Zurücktitrieren mit obiger Barytlauge: orange: 0,13 cm³ HCl bzw. 0,04 cm³ HCl, gelb: 0,09 cm³ HCl bzw. 0,00 cm³ HCl. Wurden dagegen je 25 cm³ der Lösungen zur Trockene verdampft und der Rückstand (0,29 g) durch mehrere Stunden bis auf 150° erhitzt, wobei der der bestrahlten Lösung unter teilweiser Bräu-

[1]) Phys. Chem. **95**, 245 (1920).

Digitized by Google

nung auf 0,249, der der nicht bestrahlten rein weiß blieb und auf 0,271 g abnahm, hierauf in je 20 cm³ Wasser gelöst und mit Methylorange versetzt, so war, trotzdem die Lösungen jetzt mehr als die vierfache Menge Kaffein enthielten als bei der vorangegangenen Titration, der Unterschied im Salzsäureverbrauch bis zur Erreichung des gleichen Farbtones nahezu verschwunden. Es wurden nunmehr verbraucht für die bestrahlte bzw. die nicht bestrahlte Lösung, bzw. 20 cm³ des verwendeten Wassers: für Rot 0,17, 0,11, 0,08 cm³ HCl, für Orange 0,11, 0,08, 0,05 cm³ HCl, für Gelb 0,05, 0,03, 0,02 cm³ HCl. Dies zeigt, daß obiger Säureverbrauch durch Verbindungen bewirkt war, die sich beim Erhitzen auf 150° schon größtenteils verflüchtigten, also vermutlich durch Ammonium oder Methylammoniumsalze. Damit stimmt gut überein, daß diese Verbindungen schon beim Eindampfen auf dem Wasserbade teilweise flüchtig waren, denn hier und bei den später mitzuteilenden Versuchen hinterließen die bestrahlten Lösungen, trotzdem sie durchwegs ein etwas höheres, spezifisches Gewicht zeigten als die nicht bestrahlten doch stets einen etwas leichteren Rückstand als die letzteren.

Sowohl die bestrahlte als auch die nicht bestrahlte Lösung bräunten sich, wenn sie durch 5 Minuten mit ammoniakalischer Silberlösung im siedenden Wasserbade erhitzt wurden, doch war diese Bräunung bei der ersteren Lösung merklich stärker als bei der letzteren.

Es hatte somit eine unverkennbare Einwirkung der durchdringenden Radiumstrahlen stattgefunden.

Außer der eben beschriebenen wurden in der gleichen Versuchsanordnung noch Bestrahlungen von Lösungen von Kaffein vorgenommen, das aus dem Chlorhydrat bzw. dem Isovaleriat durch wiederholtes Umkrystallisieren und Waschen, im ersten Falle bis zum Verschwinden der Chlorreaktion gewonnen worden war, während das aus dem Isovaleriat erhaltene Produkt allerdings noch deutlich den Geruch der Isovaleriansäure zeigte.

Die Lösung des aus dem Chlorhydrat hergestellten Kaffeins hatte nach 68tägiger Bestrahlung bei 12—14° die Dichte $d\,\frac{15{,}5^\circ}{4^\circ} = 1{,}00172$, die nicht bestrahlte $d\,\frac{15{,}5^\circ}{4^\circ} = 1{,}00164$; 20,00 g der bestrahlten Lösung hinterließen nach dem Abdampfen auf dem Wasserbade 0,1900 g Rückstand, der bei 231—232° unter Bräunung schmolz, 20,00 g der nicht bestrahlten Lösung hinterließen 0,1902 g eines bei 234° schmelzenden, sich nicht bräunenden Rückstandes.

Die Lösung des aus dem Isovaleriat erhaltenen Kaffeins wies nach 45tägiger Bestrahlung bei 7—10° die Dichte $d\,\frac{19^\circ}{4^\circ} = 1{,}00257$ auf, die des Blindversuches $d\,\frac{19^\circ}{4^\circ} = 1{,}00251$. Der Wasserbadabdampfrückstand von je 24,94 cm³ Lösung betrug 0,3816 bzw. 0,3829 g und schmolz bei 232° unter Bräunung bzw. bei 234° ohne Bräunung. Mit ammoniakalischer Silberlösung wenige Minuten im siedenden Wasserbade erhitzt, zeigte die bestrahlte Lösung Bräunung und Trübung, die nicht bestrahlte nur Bräunung.

Aus dem beim ersten Versuche ermittelten Chlorwasserstoffverbrauch bei der Titration mit Methylorange als Indicator

Digitized by Google

hatte sich die bestrahlte Lösung als 0,0018 normal an Alkali bzw. Alkalisalzen schwacher Säuren erwiesen, andererseits hatte die spezifische Leitfähigkeit bei 25° um $170 . 10^{-6}$ reziproke Ohm zugenommen, daraus läßt sich ein Äquivalentleitvermögen von 95 reziproken Ohm berechnen. Durch freies Ammoniak ließe sich diese Zunahme nicht erklären, da das Grenzleitvermögen von Ammoniumhydroxyd zwar bei 25° 270 reziproke Ohm beträgt, diese Base in 0,0018 normaler Lösung aber erst zu 9,5 % dissoziiert ist. Auch die Annahme einer an Ammoniak und Methylamin je 0,0009 molaren Lösung würde die Leitfähigkeitszunahme nicht ausreichend erklären können[1]), es muß also schon aus der letzteren geschlossen werden, daß nur Ammonium bzw. Methylammoniumsalze vorhanden sein konnten, vermutlich Carbonate und Bicarbonate, daneben wegen des beobachteten stärkeren Reduktionsvermögens bei der bestrahlten Lösung vielleicht noch Formiate und wohl auch noch Salze von anderen bei der Oxydation des Kaffeins entstandenen Säuren. Damit würde das gefundene Leitvermögen, zumal bei Berücksichtigung der bei dieser Verdünnung bereits eingetretenen Hydrolyse, gut übereinstimmen.

Es müssen somit in den bestrahlten 105 g Kaffeinlösung, die 0,0064 Mole oder $3,9 . 10^{21}$ Molekeln Kaffein enthielten, in den 62 Tagen 0,00019 g-Äquivalente Ammonium- oder Methylammoniumsalz entstanden sein, also zunächst $1,1 . 10^{20}$ Molekeln NH_3 oder CH_3NH_2, das sind $2,0 . 10^{18}$ in der Sekunde.

Nun hat Leipen[2]) gezeigt, daß bei der Einwirkung von Ozon auf Suspensionen von Kaffein in Wasser nach der Gleichung

$$C_8H_{10}N_4O_2 + 3O + 2H_2O = C_5H_6N_2O_3 + 2CO_2 + NH_2CH_3 + NH_3$$

auf je 1 Molekel Kaffein je 1 Molekel Ammoniak und Methylamin nebst Kohlensäure und Dimethylparabansäure entstehen. Die letztere konnte allerdings im vorliegenden Falle nicht nachgewiesen werden, denn die schwache Trübung, welche die bestrahlte Lösung beim Erhitzen mit Ammoniak und Chlorcalcium-

[1]) Methylammoniumhydroxyd wäre in 0,0009 n. Lösung zu etwa 50 % dissoziiert, die Dissoziation von 0,0009 n. NH_4OH könnte man daneben in erster Annäherung vernachlässigen, so daß man, selbst wenn das CH_3NH_3' das gleiche Grenzleitvermögen wie das NH_4' hätte, nur eine Zunahme des Leitvermögens um $120 . 10^{-6}$ reziproke Ohm erwarten könnte.

[2]) M. **10**, 184 (1889).

Digitized by Google

lösung zeigte, war kaum stärker als die in der nicht bestrahlten Lösung wahrnehmbare, auch reagierte die bestrahlte Lösung nicht, wie dies nach der Einwirkung von Ozon der Fall ist, sauer. Machen wir aber die Annahme, daß auch hier für je zwei bei der Bestrahlung entstandene NH_3- bzw. CH_3NH_2-Molekeln 1 Molekel Kaffein zersetzt wurde, so wären dies $5{,}5 \cdot 10^{19}$ oder $^1/_{70}$ der überhaupt vorhandenen. Für die Sekunde Bestrahlungszeit erhält man dann $1{,}0 \cdot 10^{18}$ Molekeln und als Maximalwert $2{,}0 \cdot 10^{18}$, als Minimalwert aber $0{,}5 \cdot 10^{18}$.

Wie oben bemerkt, konnte unter den Versuchsbedingungen von den primären β-Strahlen nur ein Teil. der von Ra C ausgehenden zur Wirkung gelangen. Die mit 1 g Radium im Gleichgewichte stehende Ra C-Menge bildet nach H. G. J. Moseley und H. Robinson[1]) in der Sekunde in Luft $6{,}4 \cdot 10^{14}$ Ionenpaare. Unter den Versuchsbedingungen konnte wegen der Absorption durch etwa 1 mm Glas sowie wegen der Lage des Präparates zur Lösung in diese nur etwa $^1/_4$ der überhaupt von Ra C ausgehenden primären β-Strahlen gelangen, die bei Gleichbleiben ihrer ionisierenden Wirkung in Luft $1{,}6 \cdot 10^{14}$ Ionenpaare erzeugt hätten und in Wasserdampf $1{,}3 \cdot 10^{14}$, wenn wir für diesen die gleiche spezifische Ionisation wie für die α-Strahlen annehmen, nämlich 0,82. Dazu kommt noch die Ionisation, die von der in der Lösung absorbierten γ-Strahlung in Wasserdampf erzeugt worden wäre. Sie würde nach den in einer früheren Arbeit[2]) gegebenen Berechnungen $1{,}5 \cdot 10^{14}$ Ionenpaare betragen. Wir erhalten daher insgesamt pro Sekunde und Gramm Radium $2{,}8 \cdot 10^{14}$ Ionenpaare, und da das verwendete Präparat 0,11 g Radiummetall enthielt, so hätten, wenn in Wasserdampf ebenso viele β- und γ-Strahlen absorbiert worden wären wie in der Lösung, in jenem $3 \cdot 10^{18}$ Ionenpaare in der Sekunde entstehen müssen. Bezeichnen wir diese letztere Zahl mit n, die Summe der entstandenen NH_3 und NH_2CH_3-Molekeln mit m, so erhalten wir $\frac{m}{n} = {}^2/_3$ und das Verhältnis der zersetzten Kaffeinmolekeln zu den unter den Versuchsbedingungen in Wasserdampf erzeugbaren Ionenpaaren ergibt sich unter der

[1]) Phil. Mag, (6) 28, 327 (1914).
[2]) Phys. Chem. 98, 488, 489 (1921).

Digitized by Google

wahrscheinlichsten Annahme zu $^1/_3$, unter den beiden extremsten Annahmen aber zu $^2/_3$ bzw. $^1/_6$.

Man findet somit auch für die Zersetzung des Kaffeins ebenso wie bei weitaus den meisten der früher untersuchten Reaktionen, daß die Zahl der zersetzten Molekeln von der gleichen Größenordnung ist wie die der Ionenpaare, welche der absorbierte Anteil der Strahlung bei gleicher Absorption in dem betreffenden Medium in gasförmigem Zustande hätte erzeugen können.

Man könnte daran denken, daß analog der von Leipen beobachteten Ozoneinwirkung die Zersetzung durch das ja bekanntlich in der durchdringenden Radiumstrahlung entstehende H_2O_2 erfolgt ist. Allein dann hätten von letzterem in der Sekunde 3.10^{18} Molekeln entstehen müssen, während, wie ich kürzlich zeigen konnte[1]), die Zahl der in der gleichen Versuchsanordnung mit einem etwa gleich starken Präparate in der Sekunde gebildeten H_2O_2-Molekeln in neutraler Lösung etwa zehnmal und in saurer Lösung etwa fünfmal kleiner ist. Es kann also diese Reaktion, wenn sie überhaupt stattfindet, nicht die Hauptreaktion sein. Als letztere wird man sich eine direkte Einwirkung der Radiumstrahlen bzw. der von diesen erzeugten Ionen denken müssen, vielleicht unter Mitwirkung von in dieser Strahlung „aktiviertem" gelösten oder erst aus Wasser entstandenem Sauerstoff.

Vorliegende Untersuchung ist mit Unterstützung der „van't Hoff-Stiftung" ausgeführt worden. Ich sage dafür auch an dieser Stelle meinen Dank.

[1]) Phys. Chem. 98, 474 (1921).

Digitized by Google

Über Hyo-glyko-desoxy-cholsäure und über Hyo-desoxy-cholsäure;

von *A. Windaus* und *A. Bohne.*

[Aus dem Allgem. Chem. Universitätslaboratorium in Göttingen.]

(Eingelaufen am 8. Juni 1923.)

Nachdem die nahe Verwandtschaft zwischen Cholesterin und den Gallensäuren des Rindes[1]) klargelegt worden ist, haben wir uns die Aufgabe gestellt, die Beziehungen des Cholesterins zu anderen bei Wirbeltieren vorkommenden Gallensäuren aufzudecken. Wir haben wegen ihrer leichten Zugänglichkeit zunächst die Gallensäuren des Schweines untersucht.

Über diese finden sich schon mehrfach Angaben in der Literatur.[2]) Es sollen in der Schweinegalle zwei gepaarte Gallensäuren vorkommen, die α-Glyko-hyo-cholsäure und die β-Glyko-hyo-cholsäure, deren Natriumsalze sich durch ihre verschieden leichte Aussalzbarkeit mittels Natriumsulfat oder Natriumchlorid unterscheiden und trennen lassen. Der α-Glyko-hyo-cholsäure wird die Formel $C_{27}H_{43}O_5N$, der β-Säure unter Vorbehalt die Formel $C_{26}H_{43}O_5N$ zugeschrieben. Durch Kochen mit Alkalien soll die α-Säure in Glykokoll und α-Hyo-cholsäure $C_{25}H_{40}O_4$, die β-Säure in Glykokoll und β-Hyo-cholsäure $C_{24}H_{40}O_4$ gespalten werden. Neuerdings hat Hammarsten[3]) ein Verfahren angegeben, nach welchem es gelingt α-glyko-hyo-cholsaures Natrium und α-Glyko-hyo-cholsäure in krystallisiertem Zustande zu erhalten; eine Untersuchung der reinen Säure scheint aber bisher nicht vorgenommen worden zu sein.

Wir haben uns auf Grund der Hammarstenschen Vorschrift α-glyko-hyo-cholsaures Natrium in krystallisiertem Zustand bereitet und es in die prachtvoll krystallisierende α-Glyko-hyo-cholsäure übergeführt. Wie die Analyse ergibt, besitzt die

[1]) Windaus u. Neukirchen, B. 52, 1915 (1919).

[2]) Gundelach u. Strecker, A. 62, 205 (1847); Strecker, A. 70, 188 (1849); Jolin, H. 12, 512 (1888); 13, 205 (1889).

[3]) O. Hammersten in Abderhalden, Handbuch der Biochemischen Arbeitsmethoden, I 6, 216 (1922).

Digitized by Google

Säure die Formel $C_{26}H_{43}O_5N$, also dieselbe Formel wie die Glyko-desoxy-cholsäure und soll darum als Hyo-glyko-desoxy-cholsäure bezeichnet werden; auch der Methylester der Säure krystallisiert sehr schön.

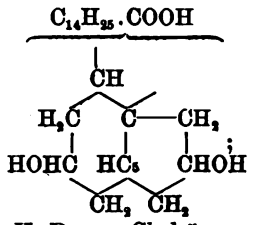
Bei der energischen Verseifung mit Kalilauge wird die Hyo-glyko-desoxy-cholsäure in Glykokoll und Hyo-desoxy-cholsäure zerlegt.

$$C_{26}H_{43}O_5N + H_2O = C_{24}H_{40}O_4 + CH_2NH_2COOH.$$

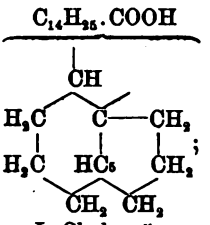
Die Hyo-desoxy-cholsäure krystallisiert in Blättchen und schmilzt bei 196—197°; sie ist isomer mit der Desoxycholsäure, unterscheidet sich aber wesentlich von ihr in ihren Eigenschaften, vor allem bildet sie keine Choleinsäuren.

Durch vorsichtige Oxydation mit Chromsäureanhydrid geht Hyo-desoxy-cholsäure in Hyo-dehydro-desoxy-cholsäure $C_{24}H_{36}O_4$ über.

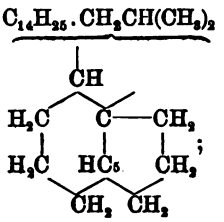
Wird die Hyo-dehydro-desoxy-cholsäure nach Clemmensen reduziert, gibt sie eine Säure $C_{24}H_{40}O_2$, der wir den Namen Hyo-cholansäure erteilen. Wie die genaue Untersuchung bewiesen hat, ist diese Säure nicht identisch mit Wielands Cholansäure (I), die einerseits aus den Rindergallensäuren [z. B. Desoxy-cholsäure (II)[1])], andererseits aus Pseudocholestan [Koprostan (III)] erhalten worden ist.[2]) Die Hyo-cholansäure ist dagegen identisch



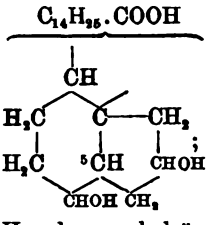
II. Desoxy-Cholsäure



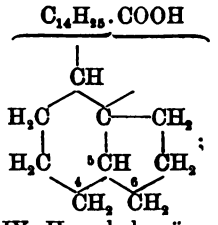
I. Cholansäure



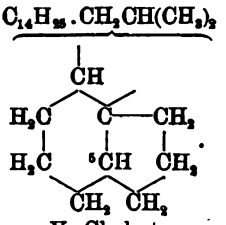
III. Koprostan



Hyo-desoxy-cholsäure (?)



IV. Hyo-cholansäure



V. Cholestan

[1]) Wieland u. Boersch, H. 106, 195 (1919).

[2]) Windaus u. Neukirchen, B. 52, 1915 (1919).

Digitized by Google

mit einer isomeren Säure $C_{24}H_{40}O_2$ (IV), die Windaus und Neukirchen bei der Oxydation des Cholestans (V) mit Chromsäure erhalten haben. Wie Windaus nachgewiesen hat, unterscheiden sich Cholansäure und Hyo-cholansäure in derselben Weise voneinander wie Koprostan (Pseudocholestan) und Cholestan[1]), d. h. durch die sterische Lage des Wasserstoffatoms am Kohlenstoffatom 5.

Um Cholansäure und Hyo-cholansäure sicher voneinander unterscheiden zu können, haben wir eine Anzahl Ester mit einander verglichen und haben gefunden, daß hauptsächlich die Propylester in ihrem Schmelzpunkt voneinander abweichen.

Überraschend sind die Ergebnisse, die wir bei dem Versuche, Hyo-desoxy-cholsäure über die entsprechende ungesättigte Säure in Hyo-cholansäure überzuführen, erhalten haben.

Wird Hyo-desoxy-cholsäure im Vakuum destilliert, spaltet sie 2 Mol. Wasser ab und gibt eine doppelt ungesättigte Säure $C_{24}H_{36}O_2$, die von 135° an sintert und bei 142° schmilzt. Wird sie katalytisch hydriert, nimmt sie 2 Mol. Wasserstoff auf und gibt ein Reaktionsprodukt von der Formel $C_{24}H_{40}O_2$, das unscharf bei 142° schmilzt. Wie die sorgfältige Untersuchung der Säure und ihrer Ester ergeben hat, handelt es sich in diesem Material um ein Gemisch von viel Cholansäure mit wenig, etwa 10 Proz., Hyo-cholansäure. Während also die Reduktion der Diketosäure nach Clemmensen einheitliche Hyo-cholansäure liefert, führt der Weg über die ungesättige Säure zu einem Gemisch der beiden stereoisomeren Cholansäuren. Wir folgern daraus: Da Hyo-cholansäure und Cholansäure, die sich durch die sterische Lage des Wasserstoffs am Kohlenstoffatom 5 unterscheiden, gleichzeitig aus der ungesättigten Säure entstehen, muß das Kohlenstoffatom 5 in der ungesättigten Säure seine Asymmetrie verloren haben; das heißt, bei der Wasserabspaltung der Hyo-desoxy-cholsäure hat sich eine Doppelbindung zwischen dem Kohlenstoffatom 5 und einem benachbarten Kohlenstoffatom hergestellt; und dies weist darauf hin, daß eine der beiden Hydroxylgruppen der Hyo-desoxycholsäure am Kohlenstoffatom 4 oder 6 steht.

---

[1]) B. 52, 170 (1919).

Digitized by Google

Beschreibung der Versuche.

Bei der Darstellung des hyo-glyko-desoxycholsauren Natriums und der freien Säure haben wir uns an die früheren Vorschriften, besonders an diejenige von Hammarsten[1]) gehalten. 130 Schweinegallenblasen ergaben 5 Liter Schweinegalle, hieraus erhielten wir 350 g Trockenrückstand an sogenannter „schleimfreier Galle"; sie lieferte 75 g hyo-glyko-desoxycholsaures Natrium und schließlich etwa 30 g ganz reine Hyo-glyko-desoxycholsäure.

Hyo-glyko-desoxy-cholsäure.

Die Säure krystallisiert aus Eisessig oder Essigester in gut ausgebildeten sechsseitigen Blättchen vom Schmelzp. 215 bis 216°; aus wäßrigem Alkohol umkrystallisiert, zeigt sie dagegen den Schmelzp. 150—151°. Die Säure ist sehr leicht löslich in warmem Alkohol und Eisessig, etwas schwerer löslich in Aceton, schwer löslich (etwa 1:65) in siedendem Essigester, sehr wenig löslich in Benzol, fast unlöslich in Äther und in Wasser. Sie besitzt einen eigenartigen bitteren Geschmack, sie liefert die Pettenkofersche Reaktion; außer dem Natriumsalz krystallisiert auch das Kaliumsalz in schönen Blättchen, das Bariumsalz scheidet sich aus verdünntem Alkohol in glänzenden Krystallnadeln aus.

4,163 mg Subst. (bei 100° getrocknet): 10,580 mg CO_2, 3,585 mg H_2O. — 8,140 mg Subst.: 0,258 ccm N (16°, 735 mm).

$C_{26}H_{43}O_5N$	Ber. C 69,44	H 9,66	N 3,12
	Gef. „ 69,31	„ 9,64	„ 3,62.

0,3257 g Subst. verbrauchten 7,24 ccm $^n/_{10}$-Kalilauge. — 0,1925 g Subst. verbrauchten 4,24 ccm $^n/_{10}$-Kalilauge.

$C_{26}H_{43}O_5N$ (einbasisch) Äquivalentgewicht Ber. 449 Gef. 450, 454.

Methylester: 1 g der Säure wurde in wenig Methylalkohol gelöst und mit einer ätherischen Diazomethanlösung versetzt; aus der konz. Lösung schied sich der Methylester in langen, schmalen Blättchen vom Schmelzp. 215—216° ab.

4,137 mg Subst.: 10,642 mg CO_2, 3,55 mg H_2O. — 5,200 mg Subst.: 0,162 ccm N (19°, 732 mm). — 2,857 mg Subst.: 1,420 mg AgJ.

$C_{27}H_{43}O_5N$	Ber. C 69,93	H 9,79	N 3,02	OCH_3 6,69
	Gef. „ 70,18	„ 9,60	„ 3,51	„ 6,57.

[1]) O. Hammarsten, a. a. O.

Digitized by Google

Hyo-desoxy-cholsäure.

Da die Hyo-glyko-desoxy-cholsäure schwerer spaltbar ist als die gepaarten Rindergallensäuren, nimmt man die Hydrolyse am besten im Autoklaven vor. 10 g hyo-glyko-desoxy-cholsaures Natrium werden fein gepulvert in einen Autoklaven gefüllt, mit 100 ccm 15prozentiger Kalilauge übergossen und 6 Stunden auf 135° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird mit soviel Wasser versetzt, bis sich die abgeschiedenen Kalisalze aufgelöst haben, die Lösung wird vorsichtig mit Salzsäure angesäuert, die ausgefällte Säure wird abfiltriert, ausgewaschen, auf Ton getrocknet und dann aus möglichst wenig Essigester umkrystallisiert. Hierbei erstarrt die Essigesterlösung zu einem Brei feiner Krystallnadeln; diese werden abfiltriert, mit wenig kaltem Essigester gewaschen und wieder aus Essigester umkrystallisiert. Hierbei beobachtet man, daß die Säure mit zunehmender Reinheit sehr viel schwerer in Essigester löslich wird. Erst nach 2maligem Umkrystallisieren aus Essigester ist die Säure so rein, daß sie nun auch aus andern Lösungsmitteln, z. B. aus wäßrigem Alkohol, beim Umlösen in Krystallen herauskommt. Auch Aceton eignet sich zum Umkrystallisieren. Aus Alkohol, Eisessig, Benzol erhält man die Hyo-desoxy-cholsäure in schmalen vierseitigen Blättchen vom Schmelzp. 195—196°; für die aus Essigester umkrystallisierte Säure fanden wir den Schmelzp. 196—197°.

In Alkohol und Eisessig ist die Säure ziemlich leicht löslich, in Aceton, Essigester, Benzol, Äther und Wasser ist sie zunehmend schwerer löslich.

Die reine Säure ist geschmacklos, die Pettenkofersche Reaktion ist positiv, das Kaliumsalz krystallisiert in feinen Nädelchen, eine alkoholische Lösung der Säure gibt mit einer alkoholischen Natriumäthylatlösung keine Fällung. Den Methylester der Säure haben wir bisher nicht zur Krystallisation gebracht.

4,298 mg Subst.: 11,590 mg CO_2, 4,00 mg H_2O.

$C_{24}H_{40}O_4$	Ber. C 73,43	H 10,27
	Gef. „ 73,54	„ 10,41.

0,2517 g Subst. verbrauchten 6,49 ccm n/10-Kalilauge. — 0,2401 g Subst. verbrauchten 6,16 ccm n/10 Kalilauge.

$C_{24}H_{40}O_4$ (einbasisch) Äquivalentgewicht Ber. 392 Gef. 388, 390.

Digitized by Google

Hyo-dehydro-desoxy-cholsäure.

Zu einer Lösung von 5 g Hyo-desoxy-cholsäure in 100 ccm Eisessig wurde unter Kühlung und lebhaftem Rühren eine Lösung von 5 g Chromsäureanhydrid in 100 ccm 2n-Schwefelsäure zutropfen gelassen. Nach 30 Minuten wurden zu der Lösung 200 ccm n-Schwefelsäure langsam hinzugefügt, hierbei schied sich das Oxydationsprodukt in fein krystallisiertem Zustande ab; es wurde filtriert, zunächst aus wenig Eisessig und dann aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Auf diesem Wege gereinigt, bildet es 4seitige Blättchen, die 1 Mol. Krystallwasser enthalten und bei 161,5—162° schmelzen.

Die Diketosäure ist leicht löslich in Essigester und Benzol, etwas schwerer in kaltem Eisessig und in Alkohol, schwer löslich in Äther, unlöslich in Wasser. Beim Erwärmen mit Kalilauge färbt sich die Lösung rotbraun.[1])

3,644 mg Subst.: 9,475 mg CO_2, 2,88 mg H_2O.

$C_{24}H_{36}O_4 + H_2O$	Ber. C 70,83	H 9,42
	Gef. „ 70,93	„ 8,84.

Der Methylester der Säure, mittelst Diazomethan bereitet, bildet schmale Blättchen, die nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Methylalkohol bei 139° schmelzen.

3,658 mg Subst.: 9,985 mg CO_2, 3,09 mg H_2O.

$C_{25}H_{38}O_4$	Ber. C 74,58	H 9,52
	Gef. „ 74,47	„ 9,45.

Der Äthylester, aus der Säure mit Äthylalkohol und einigen Tropfen konz. Schwefelsäure dargestellt, krystallisiert aus wäßrigem Alkohol in Krystallflittern und schmilzt bei 140°.

3,515 mg Subst.: 9,665 mg CO_2, 3,00 mg H_2O.

$C_{26}H_{40}O_4$	Ber. C 74,95	H 9,68
	Gef. „ 75,01	„ 9,55.

Das Disemicarbazon ist in den meisten organischen Lösungsmitteln sehr wenig löslich, es ist nur undeutlich krystallisiert, gibt aber richtige Analysenzahlen.

0,1156 g Subst.: 16,4 ccm N (19°, 763 mm).

$C_{26}H_{42}O_4N_6$ Ber. N 16,73 Gef. 16,65.

---

[1]) Wie Herr Knehe gefunden, verliert die Säure beim Kochen mit Eisessig und Salzsäure ein Molekül Wasser und liefert die wasserfreie Diketosäure vom Schmelzp. 203—204°. Es ist bisher nicht geglückt, die

Digitized by Google

Hyo-cholansäure.

Eine Lösung von 5 g Diketosäure in 150 ccm Eisessig wurde auf 50 g Zinkamalgam gegossen, dann wurde zum Sieden erhitzt und im Laufe von 10 Stunden eine Lösung aus 200 ccm Eisessig und 250 ccm konz. Salzsäure in das siedende Gemisch eingetragen. Nach dieser Zeit wurde die Lösung vorsichtig mit Wasser bis zur Trübung vermischt; nach dem Stehen über Nacht hatte sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine halbfeste Masse abgeschieden; diese wurde in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit 10-prozentiger Kalilauge durchgeschüttelt und das sich abscheidende Kaliumsalz abfiltriert, mit 10-prozentiger Kalilauge ausgewaschen, in Eisessig gelöst und die Lösung bis zur Trübung mit verdünnter Salzsäure versetzt. Nunmehr schied sich die Säure in Blättchen ab, die nach dem Umkrystallisieren aus Essigsäure bei 162° schmolzen.

3,140 mg Subst.: 9,200 mg CO_2, 3,074 mg H_2O.

$C_{24}H_{40}O_2$	Ber. C 79,93	H 11,19
	Gef. „ 79,93	„ 10,95.

Die Säure besitzt also die erwartete Zusammensetzung $C_{24}H_{40}O_2$. Ein Gemisch mit Wielands Cholansäure vom Schmelzp. 163° schmilzt unscharf gegen 152°.

Dagegen gibt die Säure aus Hyo-dehydro-desoxy-cholsäure keine Schmelzpunktserniedrigung mit der Säure $C_{24}H_{40}O_2$, die Windaus und Neukirchen aus Cholestan dargestellt haben und die ebenfalls bei 162° schmilzt.

Um eine sichere Identifizierung und Unterscheidung der ‚Cholansäuren" zu ermöglichen, haben wir eine Anzahl Ester dieser Säuren dargestellt.

Methylester der Hyo-cholansäure: 0,2 g Hyo-cholansäure wurden in wenig Methylalkohol gelöst, die Lösung wurde mit einigen Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt und 1 Stunde unter Rückfluß erhitzt. Die sich allmählich abscheidenden Krystalle wurden aus wäßrigem Methylalkohol umkrystallisiert; es wurden so schmale Prismen oder Blättchen vom Schmelzp. 90 bis 91° erhalten.

Säure vom Schmelzp. 203—204° in die Säure vom Schmelzp. 161° zurückzuverwandeln. Beim Behandeln mit einer ätherischen Diazomethanlösung geben beide Säuren denselben Methylester.

Digitized by Google

3,907 mg Subst.: 11,455 mg CO_2, 4,00 mg H_2O.

$C_{25}H_{42}O_2$	Ber. C 80,15	H 11,31
	Gef. „ 79,99	„ 11,72.

Der *Äthylester*, aus absolutem Alkohol unter Zusatz von ein wenig konz. Schwefelsäure bereitet, krystallisiert in glänzenden Blättchen und schmilzt bei 84°.

3,939 mg Subst.: 11,572 mg CO_2, 4,118 mg H_2O.

$C_{26}H_{44}O_2$	Ber. C 80,37	H 11,42
	Gef. „ 80,15	„ 11,69.

Der *Propylester* ist charakteristisch. 0,2 g Hyo-cholansäure wurden in wenig Propylalkohol gelöst, die Lösung wurde mit einigen Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt und 2 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Der sich abscheidende Ester wurde aus verdünntem Propylalkohol umkrystallisiert und in feinen Krystallnadeln vom Schmelzp. 101° erhalten.

3,885 mg Subst.: 11,415 mg CO_2, 3,94 mg H_2O.

$C_{27}H_{46}O_2$	Ber. C 80,53	H 11,52
	Gef. „ 80,16	„ 11,35.

n-Butylester der Hyo-cholansäure: Eine Lösung von 0,2 g Hyo-cholansäure in wenig primärem n-Butylalkohol wurde mit einigen Tropfen konz. Schwefelsäure eine $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbad erwärmt und dann in den Exsiccator gestellt. Nach einigen Tagen hatten sich große, fächerartig angeordnete Spieße ausgeschieden, die bei 84° schmolzen; nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Aceton zeigten sie den konstanten Schmelzp. 87°.

3,242 mg Subst.: 9,570 mg CO_2, 3,316 mg H_2O.

$C_{28}H_{48}O_2$	Ber. C 80,70	H 11,62
	Gef. „ 80,53	„ 11,45.

Da die für die Methyl- und Äthylester der Säure aus Cholestan[1]) angegebenen Schmelzpunkte etwas niedriger liegen als die hier gefundenen, haben wir die Oxydation des Cholestans mit Chromsäureanhydrid nochmals vorgenommen und das erhaltene Oxydationsprodukt in der oben beschriebenen Weise in den Propylester verwandelt; er krystallisierte in schmalen Blättchen, schmolz bei 100—101° und gab mit Hyo-cholansäure-propylester keine Schmelzpunktserniedrigung.

[1]) Windaus und Neukirchen, B. 52, 1915 (1919).

Digitized by Google

Die Identität der Abbausäure des Cholestans mit der Hyocholansäure ist also sichergestellt.

2,943 mg Subst.: 8,700 mg CO_2, 3,11 mg H_2O.

$C_{27}H_{46}O_2$	Ber. C 80,53	H 11,52
	Gef. „ 80,62	„ 11,82.

Zum Vergleich stellen wir die Schmelzpunkte der Ester der beiden isomeren Cholansäuren zusammen:

	Methylester	Äthylester	Propylester	Butylester
Cholansäure	85,5—86°	93—94°	56—57°[1])	53°[2])
Hyo-cholansäure	90—91°	84°	101°	87°.

Hyo-choladiensäure, $C_{24}H_{36}O_2$.

5 g Hyo-desoxy-cholsäure wurden in einer Retorte bei 15 mm Druck im Luftbad auf 320—340° erhitzt. Bei dieser Temperatur destillierte ein schwach gelb gefärbtes Öl über, das im Retortenhals glasig erstarrte; es wurde mit Äther herausgelöst und in einen sauren und einen neutralen Anteil zerlegt; der saure Anteil wurde aus Ligroin und dann aus verdünntem Alkohol umkrystalliert. Man erhält so Rosetten feiner Nädelchen, die bei 135° zu sintern beginnen und bei 142° geschmolzen sind. Die Hyo-choladiensäure ist leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, sie gibt die Liebermann-Burchardsche Farbenreaktion und erweist sich gegenüber Kaliumpermanganat als ungesättigt. Ob sie ganz einheitlich ist, ist nicht sicher erwiesen.

Eine Lösung von 1,8 g Hyo-choladiensäure in 50 ccm Eisessig wurde bei Anwesenheit von 1 g Palladiumschwarz mit Wasserstoff geschüttelt. Die Wasserstoffaufnahme war ziemlich

---

[1]) Von Fräulein Franz dargestellt; er krystallisiert in Prismen mit abgeschrägten Ecken

3,720 mg Subst.: 10,980 mg CO_2, 3,84 mg H_2O.

$C_{27}H_{46}O_2$	Ber. C 80,53	H 11,52
	Gef. „ 80,52	„ 11,55.

[2]) Von Fräulein Franz dargestellt; er krystallisiert aus Aceton in schönen Prismen

3,710 mg Subst.: 10,955 mg CO_2, 3,89 mg H_2O.

$C_{28}H_{48}O_2$	Ber. C 80,70	H 11,62
	Gef. „ 80,56	„ 11,73.

Digitized by Google

lebhaft, sie betrug 212 ccm Wasserstoff, während sich für 2 Mol. Wasserstoff 230 ccm berechnen. Nach Beendigung der Wasserstoffaufnahme wurde die trübe Lösung erwärmt, filtriert und mit verdünnter Salzsäure versetzt. Die so ausgefällte Säure wurde über das Kaliumsalz gereinigt und aus Eisessig umkrystallisiert. Zu unserer Überraschung gelang es uns nicht, den Schmelzpunkt der Säure wesentlich über 142° zu steigern. Augenscheinlich lag ein sehr schwer trennbares Gemisch vor; wir haben darum die Ester bereitet.

0,2 g der hydrierten Säure wurden mit Alkohol und ein wenig konz. Schwefelsäure in den Äthylester übergeführt, der in langen Nadeln krystallisierte und bei 86° schmolz. Ein Mischschmelzpunkt mit Cholansäure-äthylester vom Schmelzp. 93° lag bei 89—90°, ein Mischschmelzpunkt mit Hyo-cholansäure-äthylester vom Schmelzp. 84° gab eine deutliche Erniedrigung; nach vorherigem Sintern war die Masse bei 79° ganz geschmolzen.

Ein anderer Teil der Säure wurde in den Propylester verwandelt; der Hauptanteil des Propylesters schmolz nach dem Umkrystallisieren unscharf bei 50°, ein Mischschmelzpunkt mit Cholansäure-propylester vom Schmelzp. 56° lag bei 53°, es gelang, neben dem Hauptprodukt einen ganz kleinen Anteil Propylester zu fassen, der bei 98° schmolz und augenscheinlich aus Hyo-cholansäure-propylester bestand.

Analyse des Propylesters vom Schmelzp. 50°.

2,976 mg Subst.: 8,780 mg CO_2, 3,00 mg H_2O.

$C_{27}H_{46}O_2$	Ber. C 80,53	H 11,52
	Gef. „ 80,49	„ 11,28.

Die Chemische Fabrik J. D. Riedel A.-G. in Berlin-Britz hat uns nach unseren Angaben bereitetes hyo-glyko-desoxy-cholsaures Natrium als Ausgangsmaterial zur Verfügung gestellt, wofür wir auch an dieser Stelle unseren verbindlichen Dank zum Ausdruck bringen.

Digitized by Google

Über türkisches Tannin.
III. Mitteilung über Gerbstoffe;[1])

von *P. Karrer*, *Rosa Widmer* und *Max Staub*.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Zürich.]

(Eingelaufen am 9. Juni 1923.)

Das Tannin der Aleppogallen („türkisches Tannin") liefert nach E. Fischer und K. Freudenberg[2]), denen wir die letzte wichtige Untersuchung dieses Gerbstoffes verdanken, bei der Hydrolyse ungefähr 87,5 Proz. Gallussäure, 19,7 Proz. Glucose und 3,6 Proz. Ellagsäure[3]). Hieraus ergibt sich als Molekularverhältnis von Glucose zu Gallussäure ungefähr der Quotient 1:5. Schon früh hat man die Nichteinheitlichkeit des Gerbstoffes festgestellt, und Fischer und Freudenberg brachten weitere Beweise hierfür bei: das Methylierungsprodukt ließ sich in einen in Tetrachlorkohlenstoff löslichen, und einen in diesem Lösungsmittel unlöslichen Anteil trennen.[4]) Die Ellagsäure wurde als eine Beimengung gedeutet, die in Form eines wasserlöslichen Glucosids das chinesische Tannin begleitet.[5])

Von der Aufstellung einer bestimmten Konstitutionsformel für den Hauptbestandteil des türkischen Tannins ist abgesehen worden. E. Fischer hat eine nähere Verwandtschaft des Gerbstoffes mit der Pentagalloylglucose diskutiert, aber zugleich darauf hingewiesen, daß wahrscheinlich ein gewisser Prozentsatz der im türkischen Tannin vorhandenen Gallussäure depsidartig gebunden ist.

Die vorliegende Untersuchung des Aleppogallengerbstoffes schließt sich an die Arbeit von P. Karrer, H. R. Salomon und J. Peyer über das chinesische Tannin an.[6]) — Die Aleppogallen haben wir in üblicher Weise gemahlen, im Vakuum getrocknet (40°), mit Äther vorextrahiert und hierauf den Gerbstoff mit Aceton im Soxhletapparat ausgezogen. Die beigemengte freie Ellagsäure wurde nach der Vorschrift von E. Fischer

[1]) II. Mitteilung Helv. 6, 1 (1923).
[2]) B. 47, 2485 (1914).
[3]) Diese Zahlen sind durch eine Verlust-Berechnung korrigierte.
[4]) B. 47, 2498 (1914).
[5]) B. 47, 2488 (1914); 52, 825 (1919). K. Freudenberg, Gerbstoffe S. 91.
[6]) Helv. VI, 3 (1923).

Digitized by Google

und Freudenberg mittels Natriumbicarbonat entfernt.[1]) Hierauf unterwarfen wir das so vorgereinigte türkische Tannin der fraktionierten Fällung mit Aluminiumhydroxyd. Dabei waren die äußeren Erscheinungen ähnlich jenen, die bei der Fraktionierung des chinesischen Tannins beobachtet worden sind: trägt man in die etwa 20-prozentige wäßrige Gerbstofflösung eine kleine Menge frisch gefälltes Aluminiumhydroxyd ein[2]), so löst sich dieses zunächst auf; nach einiger Zeit scheidet sich dann ein Tannin-Tonerdeniederschlag aus; er wird abgesaugt, mit verdünnter Schwefelsäure in der Kälte zerlegt, und das frei gemachte Tannin mit Essigester ausgeschüttelt. Durch erneutes Eintragen kleiner Mengen von basischem Aluminiumsulfat in die Gerbstofflösung werden weitere Fraktionen gewonnen. Diese unterscheiden sich in ihren spez. Drehungen; das geeignetste Lösungsmittel zur Bestimmung der Drehungswerte scheint uns Alkohol zu sein, in dem wir daher die meisten Messungen ausgeführt haben. In Wasser und in Pyridin sind die Werte etwas weniger charakteristisch.

Fraktionen mit ähnlichen Drehungswinkeln werden vereinigt und einer Unterfraktionierung mit Aluminiumhydroxyd unterzogen; dabei tritt ziemlich rasch eine Entmischung ein, die sich polarimetrisch verfolgen läßt. So hatten wir beispielsweise nach 69 Fraktionierungen aus 260 g türkischem Tannin unter anderem folgende Fraktionen gewonnen:

14 g	$[\alpha]_D$	(in Alkohol)	$= +15{,}7^0$
18 g	$[\alpha]_D$	„ „	$= +20^0$
25 g	$[\alpha]_D$	„ „	$= +25{,}7^0 - +26{,}77^0$
29 g	$[\alpha]_D$	„ „	$= +28{,}3^0 - +29{,}6^0$
6 g	$[\alpha]_D$	„ „	$= +30{,}9^0 - +31{,}4^0$
7,5 g	$[\alpha]_D$	„ „	$= +34{,}8^0 - +35{,}7^0$
3,5 g	$[\alpha]_D$	„ „	$= +37{,}1^0 - +37{,}9^0$
1,0 g	$[\alpha]_D$	„ „	$= +41{,}6^0$
1,5 g	$[\alpha]_D$	„ „	$= +43{,}7^0$

[1]) B. 47, 2493 (1914).

[2]) Dargestellt durch Fällen einer Aluminiumsulfatlösung mit Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur. Man setzt so viel Ammoniak zu, bis die Lösung auf Lackmus eben neutral reagiert. Ein solches Präparat enthält noch große Mengen von basischem Aluminiumsulfat, doch soll es der Kürze halber im folgenden als Aluminiumhydroxyd oder Tonerde bezeichnet werden. Dasselbe Präparat diente auch zur Fraktionierung des chinesischen Tannins (l. c.).

Digitized by Google

Fraktionierung einer zweiten Gerbstoffportion führte zu entsprechenden Ergebnissen: die tiefste beobachtete spez. Drehung betrug + 15,6° (in Alkohol), der höchstdrehende Anteil hatte $[\alpha]_D = + 46{,}78°$.

Die Entmischung, die so herbeigeführt wird, ist, wie der gleich zu besprechende Abbau der Fraktionen zeigt, substantieller Natur, und bedeutet nicht etwa nur eine Entmischung verschiedener Dispersitätsgrade. Ob Kolloide in bezug auf ihre verschieden hoch dispersen Anteile durch wiederholte Auflösung und Fällung, bzw. Adsorption, überhaupt entmischbar sind, ist eine noch nicht genügend geklärte Frage; sie hängt damit zusammen, ob während des Lösungsvorganges — es handelt sich nicht um echte, sondern um Kolloidlösung — und während der Fällung die Größe der einzelnen Kolloidpartikelchen eine stetige Änderung erfährt.

Die erhaltenen Fraktionen des türkischen Tannins haben wir mit Eisessig-Bromwasserstoff abgebaut. Am chinesischen Tannin und an der Penta-(triacetylgalloyl)-glucose ist früher gezeigt worden, daß durch die Bromwasserstoff-Eisessiglösung bei gewöhnlicher Temperatur innerhalb 8—10 Tagen nur die depsidartig und am Acetalhydroxyl 1 der Glucose gebundene Gallussäure abgespalten wird.[1]) Als die Fraktionen des türkischen Tannins dieser Behandlung während 8 Tagen bei Zimmertemperatur ausgesetzt wurden, krystallisierte in allen Proben eine bedeutende Menge Gallussäure, mit Ellagsäure gemischt, aus:

Fraktion	$[\alpha]_D = + 20°$	ergab	Gallussäure	21,0	Proz.,	Ellagsäure	8,8	Proz.
„	$[\alpha]_D = + 28°$	„	„	14	„	„	8,7	„
„	$[\alpha]_D = + 39°$	„	„	23	„	„	2,1	„
„	$[\alpha]_D = + 43°$	„	„	24	„	„	1,6	„

Hieraus geht hervor, daß die hochdrehenden Fraktionen sehr viel weniger Ellagsäure enthalten als die niedrig drehenden Anteile. In bezug auf die abgespaltene Gallussäure sind die Unterschiede weniger bedeutungsvoll, da Gallussäure in Eisessig-Bromwasserstoff ziemlich löslich ist und es daher unbestimmt bleibt, wieviel davon nicht auskrystallisiert und wieviel beim Nachwaschen verloren geht.

Jetzt wurden einige Fraktionen durch 70stündiges Er-

[1]) Helv. 6, 8 (1923).

Digitized by Google

hitzen mit 5prozentiger Schwefelsäure der Totalhydrolyse unterzogen und nach der Verseifung Glucose, Gallussäure und Ellagsäure möglichst quantitativ bestimmt.[1]) Diese Methode ist zwar nicht sehr genau, aber sie liefert, wenn man immer unter den gleichen äußeren Bedingungen arbeitet, brauchbare Vergleichsresultate. Die folgenden Zahlen sind korrigiert, d. h. es sind in ihnen die bei der Hydrolyse eintretenden — empirisch ermittelten — Verluste an Glucose und Gallussäure bereits in Rechnung gestellt (Glucose 55 Proz. Verlust, Gallussäure 5 Proz.)[2])

Fraktion	$[\alpha]_D = +20^0$ [3])	gab	Gallussäure	80	Proz.,	Glucose	19,0	Proz.,	Ellagsäure	8,8 Proz.
„	$[\alpha]_D = +39^0$ [3])	„	„	86	„	„	19,3	„	„	2,1 „
„	$[\alpha]_D = +24^0$ [4])	„	„	82	„	„	19,1	„	„	5,0 „
„	$[\alpha]_D = +33^0$ [4])	„	„	33	„	„	19,0	„	„	3,1 „

Das wichtigste Ergebnis dieser Versuche ist der Nachweis, daß Ellagsäure- und Glucosegehalt in den Fraktionen des türkischen Tannins nicht parallel gehen. Hierdurch wird die früher aufgestellte Vermutung, die Ellagsäure sei in Form eines wasserlöslichen einfachen Glucosids im türkischen Tannin enthalten, hinfällig. Denn, würde sie zutreffen, so müßte beispielsweise die Fraktion $[\alpha]_D = +20^0$ mit 8,8 Proz. Ellagsäure mindestens 3,5 Proz. Glucose mehr enthalten als die Fraktion $[\alpha]_D = +39^0$ mit nur 2,1 Proz. Ellagsäure. Die Ellagsäure muß Bestandteil der Tanninmolekel bzw. einer der Tanninmolekelarten, die den Gerbstoff zusammensetzen hilft, sein, und sie vertritt darin eine gewisse Menge Gallussäure. Wahrscheinlich ist es — aber nicht bewiesen —, daß sie in der Gerbstoffmolekel glucosidisch gebunden auftritt. Dafür spricht vor allem die Leichtigkeit, mit der sie von Säuren abgespalten wird.

Daß die Ellagsäure nicht in Form eines besonderen Glucosids im türkischen Tannin enthalten ist, zeigt noch ein weiterer Versuch. Wir haben die Fraktionen $[\alpha]_D = 20^0$ mit 8,8 Proz. Ellagsäure und $[\alpha]_D = 43^0$ mit rund 1,6 Proz. Ellagsäure mit Diazomethan methyliert, wobei die alkoholischen

---

[1]) B. 45, 924 (1912).

[2]) Dieser Verlustberechnung sind die Angaben von Fischer und Freudenberg zugrunde gelegt.

[3]) Hydrolyse, ausgeführt von R. Widmer.

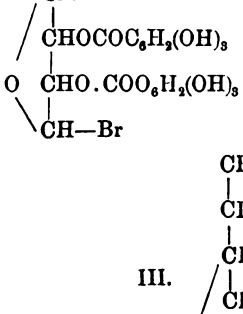
[4]) Hydrolyse, ausgeführt von M. Staub.

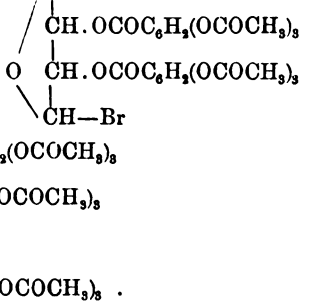
Digitized by Google

Hydroxylgruppen der Zucker offen bleiben. Hierauf wurden die methylierten Gerbstofffraktionen acetyliert und in ihnen die Acetylgruppen quantitativ bestimmt. Sofern die Ellagsäure in Form eines einfachen Glucosids im Tannin enthalten gewesen wäre, würde die methylierte Tanninfraktion mit dem hohen Ellagsäureglucosid-gehalt bei der Acetylierung mehr Acetyl aufnehmen müssen. Dies trifft aber nach unseren Versuchen nicht zu.

Die methylierte und acetylierte Fraktion, deren ursprünglicher Ellagsäuregehalt 8,8 Proz. betragen hatte, besaß 8,25 Proz. Acetyl, die Fraktion mit 43 Proz. Ellagsäure hatte als methyliertes und acetyliertes Produkt 10,6 Proz. Acetyl.

Die Verteilung der Gallussäure in den Molekeln des Aleppogallengerbstoffes suchten wir auf folgende Art zu ermitteln. Früher[1]) ist in ausführlichen Versuchen gezeigt worden, daß die vollkommen galloylierte Glucose unter der Einwirkung von Eisessig-Bromwasserstoff in die Tetra-galloyl-1-bromglucose (I) verwandelt wird, die man zur Isolierung zweckmäßig in die Tetra-(triacetylgalloyl)-1-bromglucose (II) und in die Tetra-(triacetyl-galloyl)-1-acetylglucose (III) überführt. Die letztere Verbindung ist in Alkohol fast unlöslich, und läßt sich aus diesem Grunde sehr leicht reinigen und nahezu quantitativ isolieren. Ihre spez. Drehung ist $[\alpha]_D = +44{,}5^0$.

I.


II.


III.

[1]) Helv. 6, 1 (1923).

Digitized by Google

Wir haben zunächst noch die nicht acetylierte Pentagalloylglucose der Behandlung mit Eisessig-Bromwasserstoff und der anschließenden Acetylierung unterworfen, um aus ihr die Tetra-(triacetyl-galloyl)-1-acetylglucose (III) zu erhalten. Früher hatten wir die Versuche mit der synthetisch gewonnenen Penta-(triacetylgalloyl)-glucose ausgeführt, da uns diese eine größere Gewähr für Einheitlichkeit zu bieten schien, als die daraus durch Verseifen zugängliche Pentagalloylglucose.[1]) Die Pentagalloyl-glucose ist von E. Fischer und K. Freudenberg[2]) durch alkalische, von E. Fischer und M. Bergmann[3]) durch saure Verseifung erhalten worden. Die beiden Produkte verhalten sich dem Eisessig-Bromwasserstoffgemisch gegenüber verschieden. Die durch alkalische Verseifung aus der Acetylverbindung erzeugte „Pentagalloylglucose" löst sich in dem Reagens in ganz kurzer Zeit auf und schon nach wenigen Stunden ist eine bedeutende Gallussäuremenge auskrystallisiert; die durch saure Verseifung erzeugte „Pentagalloylglucose" löst sich — wie chinesisches Tannin — erst im Verlaufe von 2 bis 3 Tagen in Eisessig-Bromwasserstoff und auch nach 10 Tagen ist keine Gallussäure auskrystallisiert. Da Gallusreste, die mit den Alkoholgruppen der Glucose verestert sind, durch Eisessig-Bromwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur nach unseren früheren Feststellungen nicht merklich abgelöst werden, so beweist das Verhalten der durch alkalische Verseifung erzeugten „Pentagalloylglucose", daß sie abgebaut, und mit freier, abgespaltener Gallussäure gemischt ist[4]); die in saurer Verseifung erhaltene Pentagalloylglucose ist in dieser Beziehung einwandfreier. Trotzdem konnten wir noch aus beiden Präparaten von Pentagalloylglucose eine, allerdings mäßige Menge, von annähernd

[1]) Helv. **6**, 13 (1923).

[2]) B. **45**, 929 (1912); **47**, 2503 (1914).

[3]) B. **52**, 829 (1919).

[4]) Die das Zucker-Acetalhydroxyl veresternde Gallussäure wird unter den erwähnten Reaktionsbedingungen, wie wir früher beschrieben haben, auch abgespalten. Doch ist deren Menge zu klein, um die starke Gallussäureabscheidung zu erklären, die mit der alkalisch erzeugten Pentagalloylglucose erhalten wird. Es sei hervorgehoben, daß Fischer u. Freudenberg ihr Präparat durch Ausschütteln aus neutraler Lösung mit Essigester gereinigt haben, so daß es freie Gallussäure nicht mehr enthalten hat; für unser Präparat wurde die Reinigung absichtlich unterlassen.

Digitized by Google

reiner Tetra-(triacetyl-galloyl)-1-acetylglucose (III) auf dem oben angegebenen Weg gewinnen, wodurch der Beweis geliefert wird, daß die Tetra-(triacetyl-galloyl)-1-acetylglucose dank ihrer Unlöslichkeit in Alkohol auch dann noch gefaßt werden kann, wenn das benutzte Ausgangsmaterial nur teilweise aus *vollkommen* galloylierter Glucose bestanden hatte. Für die folgenden Versuche mit den Fraktionen des türkischen Tannins ist diese Feststellung von Bedeutung.

Die Tetra-(triacetyl-galloyl)-1-acetylglucose aus alkalisch erzeugter Pentagalloylglucose hatte $[\alpha]_D = + 43{,}15^0$, aus sauer erzeugter Pentagalloylglucose $+ 44{,}9^0$ (Aceton).

Wenn man unsere Fraktionen des türkischen Tannins 8 Tage mit Eisessig-Bromwasserstoffsäure bei 18° behandelt, hierauf die auskrystallisierte Gallussäure abtrennt, den in der Flüssigkeit verbleibenden Gerbstoffrest mit Acetylbromid acetyliert und das mit Wasser ausgefällte Bromprodukt — das Brom ersetzt die Acetalhydroxylgruppe des Zuckers — mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat zu Ende acetyliert, so erhält man nicht, wie beim analogen Abbau des chinesischen Tannins, die gut definierte 1-Acetyl-tetra-(triacetylgalloyl)-glucose, sondern Produkte, deren Drehungsvermögen von Fraktion zu Fraktion schwanken. Sie sind in Alkohol leichter löslich als die 1-Acetyl-tetra-(triacetyl-galloyl)-glucose und haben etwas höheren Acetylgehalt.

Wir fanden:

Tanninfraktion mit spez. Drehung	Spez. Drehung des Acetylproduktes	Acetylgruppen-bestimmung
$[\alpha]_D = + 16^0$	$[\alpha]_D = + 62{,}7^0$	43,25 Proz. $COCH_3$
$[\alpha]_D = + 20^0$	$[\alpha]_D = + 56{,}7^0$	43,69 „ „
$[\alpha]_D = + 28^0$	$[\alpha]_D = + 62{,}6^0$	44,0 „ „
$[\alpha]_D = + 39^0$	$[\alpha]_D = + 70{,}4^0$	43,36 „ „
$[\alpha]_D = + 43^0$	$[\alpha]_D = + 77{,}88^0$	43,11 „ „

Die Acetylierungsprodukte verschieden weit galloylierter Glucosen müssen kleine Differenzen im Acetylgehalt aufweisen. Es berechnen sich an $COCH_3$:

für eine 1-Acetyl-tetra-(triacetyl-galloyl)-glucose 41,9 Proz.
„ „ Diacetyl-tri-(triacetyl-galloyl)-glucose 43,0 „
„ „ Triacetyl-di-(triacetyl-galloyl)-glucose 44,9 „

Digitized by Google

Die oben stehenden Acetylzahlen der Fraktionen scheinen uns, im Verein mit den inkonstanten Polarisationswerten und der leichteren Löslichkeit der Produkte in Alkohol dafür zu sprechen, daß in ihnen Mischungen der Acetylverbindungen verschieden weit galloylierter Glucosen vorliegen.[1]) Hieraus ist dann weiter der Schluß zu ziehen, daß im Grundkörper des türkischen Tannins nicht — wie dies beim chinesischen Tannin der Fall ist — alle alkoholischen Zuckerhydroxyle galloyliert sind, sondern daß dieser Gerbstoff eine Mischung von Produkten umfaßt, in denen auch Verbindungen mit unvollständig galloyliertem Zuckerrest enthalten sind.

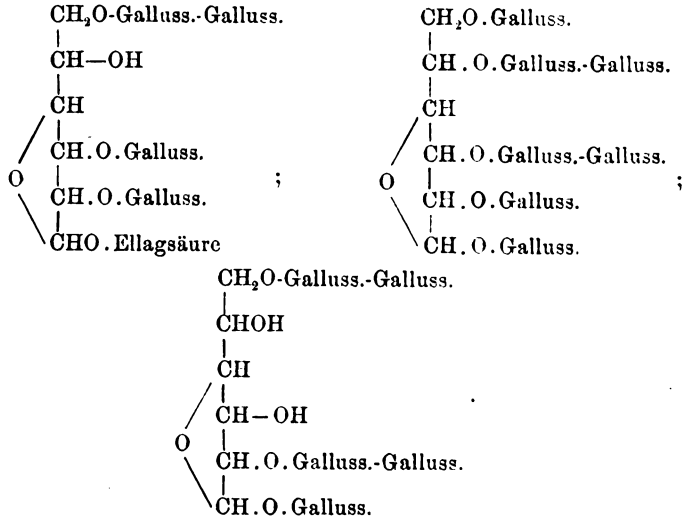
Die vorstehenden experimentellen Ergebnisse führen in bezug auf den Aufbau des türkischen Tannins zu folgendem Bild: Das türkische Tannin ist noch viel inhomogener als das chinesische. Es läßt sich durch sehr häufige fraktionierte Fällung mit Aluminiumhydroxyd in Fraktionen zerlegen, die sich in Drehung, Gallussäure- und Ellagsäuregehalt sehr stark voneinander unterscheiden; im Zuckergehalt sind die Differenzen unbedeutend. Der Ellagsäuregehalt geht dem Zuckergehalt nicht parallel. Daraus ergibt sich, daß die Ellagsäure nicht als besonderes Glucosid dem türkischen Tannin beigemengt ist, sondern zur Molekel eines Gerbstoff-anteils gehört und wahrscheinlich Gallussäure vertritt, denn ihre Menge nimmt in den Fraktionen in dem Maße zu, wie der Gallussäuregehalt fällt. Für die Ellagsäure kommt in der Gerbstoffmolekel in erster Linie glucosidische Bindung in Frage. Die Gallussäure ist teils (und zwar in recht beträchtlichem Maße, mindestens zu 25—30 Proz.) depsidartig, teils direkt an den Zuckeralkoholhydroxylen esterartig gebunden, und zwar so, daß zum mindesten in bestimmten Anteilen des Gerbstoffes nicht alle Zucker-alkoholgruppen galloyliert sind. Die folgenden

---

[1]) Unbewiesen bleibt dabei immer noch, ob wirklich Glucose der Zucker des türkischen Tannins ist. Die Möglichkeit, so gering man sie auch einschätzen mag — ist nicht von der Hand zu weisen, daß ein anderer, erst bei der Hydrolyse in Glucose übergehender Zucker im Tannin der Aleppogallen vorkommt. Für das chinesische Tannin fällt dieses Bedenken weg, weil wir dessen Abbauprodukte mit synthetischen Präparaten identifizieren konnten (a. a. O.).

Digitized by Google

Formeln sollen einige Typen aus dem Gemisch von Verbindungen, aus denen der Aleppogallen-gerbstoff bestehen kann, festzuhalten versuchen:



Versuche.

1. Reinigung und Fraktionierung des türkischen Tannins.

1 kg zermahlene Aleppogallen wurden im Vakuum bei 40° getrocknet, hierauf während 3 Stunden mit Äther und nachher mit trockenem Aceton im Soxhlet erschöpfend extrahiert. Die Acetonlösung dampfte man bei 30° im Vakuum ein und trocknete den Rückstand über Phosphorpentoxyd bei 30° und 18 mm. Ausbeute 460 g Rohprodukt.

Zur Entfernung der freien Ellagsäure löste man es in 900 ccm Wasser, fügte 22 g Natriumbicarbonat[1]) hinzu und schüttelte jetzt die Gerbstofflösung mit je 1 Liter Essigäther fünfmal aus. Die Ellagsäure bleibt in der wäßrigen Schicht als Natriumsalz teils gelöst, teils suspendiert; nach dem Ansäuern dieser Lösung konnten 3 g Ellagsäure isoliert werden.

Beim Eindunsten der Essigäther-Extrakte blieben 260 g türkisches Tannin zurück. Dieses wurde in der fünffachen Menge kaltem Wasser gelöst. In die Lösung trägt man eine

[1]) B. 47, 2493 (1914).

Digitized by Google

kleine Menge frisch gefälltes Aluminiumhydroxyd ein, wie man es durch Ausfällen von 10 g krystallisiertem Aluminiumsulfat ($Al_2(SO_4)_3 + 18H_2O$) mit Ammoniak erhält.[1]) Die ersten Anteile des Aluminiumhydroxyds lösen sich in der Gerbstofflösung auf; man rührt $1^1/_2$ Stunden an der Turbine und läßt die Flüssigkeit nachher einige Stunden stehen. Nun hat sich ein Tannin-Tonerde-Niederschlag abgesetzt, dessen Quantität um so größer ist, je länger man ihn mit der Gerbstofflösung in Berührung läßt, und je tiefer man die Temperatur hält. Wir arbeiteten immer bei Zimmertemperatur.

Den abfiltrierten und ausgewaschenen Tannin-Tonerde-Niederschlag zersetzt man jetzt in der Kälte mit der eben notwendigen Menge verdünnter Schwefelsäure, zieht das freigemachte Tannin mit Essigester aus, wäscht und trocknet den Essigesterextrakt ($CaCl_2$) und verdampft ihn unter vermindertem Druck. Man erhält so die erste Fraktion des türkischen Tannins; durch Eintragen einer weiteren Menge Aluminiumhydroxyd in die Stamm-Gerbstofflösung erzeugt man eine zweite, dritte, zehnte Fällung, d. h. man führt die fraktionierte Fällung so lange durch, bis aller Gerbstoff in Fraktionen getrennt ist. Hierauf werden diese in analoger Weise unterfraktioniert, wobei man Produkte gleicher spezifischer Drehung zweckmäßig vereinigt. Vor der Polarisation werden die Gerbstofffraktionen in Wasser nochmals aufgenommen, das Lösungsmittel im Vakuum ganz abgedampft und die Präparate bei 100° im Vakuum getrocknet.

Den Gang einer Fraktionierung erläutert das folgende Beispiel; die spez. Drehungen wurden in Alkohol bestimmt. I. Fraktionierung von 260 g.

1. Fraktion	45 g		
2. „	3,5 g	$[\alpha]_D$	= + 26,4°.
3. „	47 g	$[\alpha]_D$	= + 27,2°.
4. „	27 g	$[\alpha]_D$	= + 28,7°.
5. „	23 g	$[\alpha]_D$	= + 29,4°.
6. „	20 g	$[\alpha]_D$	= + 31,1°.
7. „	21 g	$[\alpha]_D$	= + 31,4°.
8. „	10 g	$[\alpha]_D$	= + 39,27°.
9. „	4 g	$[\alpha]_D$	= + 39,6°.

[1]) Fällung bei gewöhnlicher Temperatur ohne Ammoniaküberschuß, vergl. oben S. 289.

Digitized by Google

Unterfraktionierung von 1.

10. Fraktion 3,2 g $[\alpha]_D = +22{,}0^0$. (Durch Ausfrieren aus dem ersten Tannin-tonerdeniederschlag gewonnen.
11. „ 21 g $[\alpha]_D = +25{,}2^0$. (Zweite Fällung aus dem in der Kälte nicht ausgeschiedenen Anteil der Fraktion 1.)
12. „ 18 g $[\alpha]_D = +27{,}8^0$. (Erste Fällung aus dem in der Kälte nicht ausgeschiedenem Anteil der Fraktion 1.)

Unterfraktionierung der Fraktionen 11 + 12 + 2.

13. Fraktion 4 g $[\alpha]_D = +15{,}7^0$. (Durch Ausfrieren der wäßrigen Lösung erhalten.)
14. „ 2,5 g $[\alpha]_D = +25{,}2^0$.
15. „ 5 g $[\alpha]_D = +25{,}8^0$.
16. „ 9 g $[\alpha]_D = +24{,}9^0$.
17. „ 5 g $[\alpha]_D = +27{,}1^0$.
18. „ 3 g $[\alpha]_D = +27{,}6^0$.
19. „ 3,5 g $[\alpha]_D = +28{,}1^0$.
20. „ 2,5 g $[\alpha]_D = +33{,}2^0$.
21. „ 2 g $[\alpha]_D = +34{,}9^0$.

Unterfraktionierung der Fraktionen 3 + 4.(74 g).

22. Fraktion 30 g $[\alpha]_D = +25{,}5^0$.
23. „ 1,5 g $[\alpha]_D = +27{,}0^0$.
24. „ 5 g $[\alpha]_D = +26{,}2^0$.
25. „ 3 g $[\alpha]_D = +27{,}3^0$.
26. „ 2,5 g $[\alpha]_D = +28{,}6^0$.
27. „ 2 g $[\alpha]_D = +29{,}0^0$.
28. „ 2 g $[\alpha]_D = +33{,}5^0$.
29. „ 2 g $[\alpha]_D = +36{,}5^0$.
30. „ 1 g $[\alpha]_D = +38{,}8^0$.

Unterfraktionierung der Fraktionen 5 + 6 + 7 + 19 (67 g)

31. Fraktion 14 g $[\alpha]_D = +29{,}3^0$.
32. „ 12 g $[\alpha]_D = +30{,}0^0$.
33. „ 5 g $[\alpha]_D = +29{,}9^0$.
34. „ 5 g $[\alpha]_D = +30{,}3^0$.
35. „ 3 g $[\alpha]_D = +31{,}3^0$.
36. „ 4 g $[\alpha]_D = +30{,}0^0$.
37. „ —
38. „ 4 g $[\alpha]_D = +36{,}45^0$.
39. „ 5 g $[\alpha]_D = +39{,}0^0$.
40. „ 1,5 g $[\alpha]_D = +43{,}7^0$.

Unterfraktionierung der Fraktionen 14 + 15 + 16 + 22 + 24 (51 g).

41. Fraktion 18 g $[\alpha]_D = +20{,}4^0$.
42. „ 9 g $[\alpha]_D = +25{,}7^0$.
43. „ 5 g $[\alpha]_D = +25{,}7^0$.
44. „ 5 g $[\alpha]_D = +28{,}3^0$.

Digitized by Google

45. Fraktion 4 g $[\alpha]_D = + 28{,}3^0$.
46. „ 3 g $[\alpha]_D = + 28{,}7^0$.
47. „ 2 g $[\alpha]_D = + 32{,}44^0$.

Unterfraktionierung der Fraktionen 17 + 18 + 23 + 25 + 26 + 27 + 31 + 33 (36 g)

48. Fraktion 3 g $[\alpha]_D = + 26{,}0^0$.
49. „ 8,5 g $[\alpha]_D = + 26{,}7^0$.
50. „ 4 g $[\alpha]_D = + 30{,}0^0$.
51. „ 4 g $[\alpha]_D = + 27{,}7^0$.
52. „ 3 g $[\alpha]_D = + 30{,}8^0$.
53. „ 2 g $[\alpha]_D = + 29{,}7^0$.
54. „ 2 g.
55. „ 2 g $[\alpha]_D = + 34{,}3^0$.
56. „ 1,5 g $[\alpha]_D = + 35{,}86^0$.

Unterfraktionierung der Fraktionen
20 + 28 + 32 + 34 + 35 + 36 + 37 + 47 + 50 + 52 + 53. (39,5 g).

57. Fraktion 10 g $[\alpha]_D = + 29{,}0^0$.
58. „ 1,5 g $[\alpha]_D = + 29{,}5^0$.
59. „ 5 g $[\alpha]_D = + 29{,}6^0$.
60. „ 4 g $[\alpha]_D = + 30{,}8^0$.
61. „ 3 g $[\alpha]_D = + 36{,}6^0$.
62. „ 2 g $[\alpha]_D = + 35{,}7^0$.
63. „ 2 g $[\alpha]_D = + 37{,}9^0$.

Unterfraktionierung der Fraktionen 21 + 29 + 38 + 55 + 56 (11 g).

64. Fraktion 1,5 g $[\alpha]_D = + 31{,}48^0$.
65. „ 0,5 g $[\alpha]_D = + 30{,}9^0$.
66. „ 1 g $[\alpha]_D = + 34{,}8^0$.
67. „ 1,5 g $[\alpha]_D = + 34{,}8^0$.
68. „ 1,5 g $[\alpha]_D = + 37{,}14^0$.
69. „ 1 g $[\alpha]_D = + 41{,}59^0$.

Eine zweite Fraktionierung verlief analog.

2. Abbau des türkischen Tannins mit Eisessig-Bromwasserstoff.

Wir beschreiben den Abbau von 4 Fraktionen mit den spez. Drehungen $[\alpha]_D = + 20^0$, $+ 28^0$, $+ 39^0$ und $+ 43^0$. Mit weiteren Fraktionen verlief die Spaltung analog.

Zur Verwendung gelangten:

4,235 g der Fraktion $[\alpha]_D = + 20^0$.
3,404 g „ „ $[\alpha]_D = + 28^0$.
3,425 g „ „ $[\alpha]_D = + 39^0$.
3,583 g „ „ $[\alpha]_D = + 43^0$.

Diese Substanzen wurden nach dem Trocknen im Vakuum bei 100° in kleine, starkwandige Pulverflaschen eingefüllt und mit 20 bzw. 18 ccm Eisessig-Bromwasserstoffsäure übergossen.

Digitized by Google

Man ließ 8 Tage bei Zimmertemperatur verschlossen stehen und rührte täglich mit einem Glasstab einige Male um. Das Tannin ging im Verlauf einiger Tage in Lösung und Gallusäure und Ellagsäure krystallisierten aus. Unter dem Mikroskop zeigten Proben der Fraktionen $[\alpha]_D = +20^0$ und $+28^0$ vornehmlich krystalline Ausscheidungen von Ellagsäure, während in derjenigen aus Fraktion $[\alpha]_D = +39^0$ die charakteristischen Gallussäurekrystalle überwogen.

Nach 8 Tagen nutschte man das Ausgeschiedene ab, und wusch so lange mit Eisessig nach bis die Filtrate farblos abliefen. Die aus Ellagsäure und Gallussäure bestehenden Niederschläge wurden bei 100°, schließlich im Vakuum, getrocknet. Ihre Menge betrug:

aus Fraktion	$[\alpha]_D = +20^0$	1.300 g	Gallussäure und Ellagsäure.
„ „	$[\alpha]_D = +28^0$	0.760 g	„ „ „
„ „	$[\alpha]_D = +39^0$	0.866 g	„ „ „
„ „	$[\alpha]_D = +43^0$	0.935 g	„ „ „

Zur Trennung der beiden Säuren schüttelte man das Gemisch mit der hundertfachen Gewichtsmenge Wasser während 2 Stunden. Dabei löst sich nur die Gallussäure auf. Nach der Trennung wurden gewogen:

aus 4,225 g Tannin	Fraktion $[\alpha]_D = +20^0$	Ellagsäure 0,374 g = 8.8 Proz.	
		Gallussäure 0,92 g = 21 „	
aus 3,404 g „	„ $[\alpha]_D = +28^0$	Ellagsäure 0,297 g = 8.7 „	
		Gallussäure 0,47 g = 14 „	
aus 3,425 g „	„ $[\alpha]_D = +39^0$	Ellagsäure 0,073 g = 2,1 „	
		Gallussäure 0.79 g = 23 „	
aus 3,583 g „	„ $[\alpha]_D = +43^0$	Ellagsäure 0,0592 g = 1.65 „	
		Gallussäure 0,87 g = 24 „	

Nur die Ellagsäurewerte sind charakteristisch; auf die Gallussäurezahlen legen wir keinen Wert, da die Gallussäure in Eisessig-Bromwasserstoff nicht unlöslich ist, und daher nicht übersehen werden kann, wie viel von der abgespaltenen Gallussäure in der Lösung verbleibt und wie viel sich beim Auswaschen der Niederschläge wieder auflöst. — —

In die Eisessig-Bromwasserstofflösung, von der man das Gemisch der Ellag- und Gallussäure abgetrennt hat, wird jetzt zur Acetylierung des Restgerbstoffes unter Kühlung Acetylbromid getropft. Dessen Menge ist ausreichend, wenn die Fällung, die beim Eingießen eines Tropfens der Lösung in Eiswasser entsteht, mit Aceton aufgenommen, keine Eisenchlorid-

Digitized by Google

reaktion mehr gibt. Dann gießt man die ganze Flüssigkeit vorsichtig auf Eiswasser. Dabei fällt der acetylierte, in 1-Stellung bromierte Gerbstoff in weißen oder gelblichen Flocken aus; er wird abgenutscht, ausgewaschen und möglichst rasch getrocknet.

Hierauf löst man ihn in 25 ccm Essigsäureanhydrid auf, fügt 3 g wasserfreies Natriumacetat hinzu und erwärmt $^3/_4$ Stunden auf dem kochenden Wasserbad. Hierbei wird das Brom durch Acetyl ersetzt, Natriumbromid fällt aus. Nach dem Abkühlen der Flüssigkeit gießt man unter Rühren in Wasser. Das anfangs ölige Produkt wird bald fest; es wird 16 Stunden in frisches Wasser eingelegt, nachher abgenutscht und im Vakuum getrocknet.

Zur Reinigung lösen wir diesen acetylierten Gerbstoff in wenig Chloroform und filtrieren die Lösung in viel gut gekühlten Alkohol. Hierbei fällt das Produkt in Form eines weißen Niederschlages aus. Man saugt ab und wäscht mit Alkohol und Äther nach. Zur weiteren Reinigung kann man eine fraktionierte Fällung ausführen. Dann löst man die Substanz wieder in Chloroform und gibt zu dieser Lösung so lange Alkohol, bis sich bei kräftigem Schütteln schmierige, etwas dunkle Produkte an den Wandungen des Gefäßes absetzen. Die nun fast farblose Flüssigkeit tropft man in viel gekühlten Alkohol und fällt so das gereinigte Acetylprodukt. Auswaschen mit Alkohol und Äther, im Vakuum über Phosphorpentoxyd bei 100° trocknen.

Die so gereinigten Acetylprodukte hatten folgende spezifische Drehungen und Acetylzahlen:

1. Acetylprodukt aus Tanninfraktion $[\alpha]_D = +\ 20°$:

0,0842 g Subst. in Aceton. Gesamtgew. d. Lösung 9,3158 g.

$$d = 0{,}8 \quad \alpha_D = +\ 0{,}41°. \quad l = 1 \text{ dm}.$$

$$[\alpha]_D = +\ \frac{0{,}41 . 9{,}3158}{1 . 0{,}8 . 0{,}0842} = +\ 56{,}7°.$$

0,2290 g Subst. verbrauchten bei der Acetylbestimmung 23,25 ccm $^n/_{10}$-NaOH.

CH_3CO Gef. 43,69.

2. Acetylprodukt aus Tanninfraktion $[\alpha]_D = +\ 28°$.

0,1033 g Subst. in Aceton. Gesamtgew. d. Lösung 9,9537 g.

$$d = 0{,}8 \quad \alpha_D = +\ 0{,}52° \quad l = 1 \text{ dm}.$$

$$[\alpha]_D = +\ \frac{0{,}52 . 9{,}9537}{1 . 0{,}8 . 0{,}1033} = +\ 62{,}63°.$$

Digitized by Google

0,340 g Subst. verbrauchten bei der Acetylbestimmung 34,8 ccm $^n/_{10}$-NaOH.

CH_3CO Gef. 44,0.

3. Acetylprodukt aus Tanninfraktion $[\alpha]_D = + 39^0$.

0,0686 g Subst. in Aceton. Gesamtgew. d. Lösung 9,3560 g.

$d = 0{,}8$ $\alpha_D = + 0{,}413$ $l = 1$ dm.

$$[\alpha]_D = + \frac{0{,}413 . 9{,}3560}{1.08 . 0{,}0686} = + 70{,}41^0.$$

0,4028 g Subst. verbrauchten bei der Acetylbestimmung 40,58 ccm $^n/_{10}$-NaOH.

CH_3CO Gef. 43,36.

4. Acetylprodukt aus Tanninfraktion $[\alpha]_D = + 43^0$.

0,1186 g Subst. in Aceton. Gesamtgew. d. Lösung 10,3342 g

$d = 0{,}8$ $\alpha_D = + 0{,}715^0$ $l = 1$ dm.

$[\alpha]_D = + 77{,}88^0$.

0,4632 g Subst. verbrauchten bei der Acetylbestimmung 45,4 ccm $^n/_{10}$-NaOH.

CH_3CO Gef. 43,1.

3. Totalhydrolysen der Fraktionen des türkischen Tannins.

Die Hydrolysen führten wir an 4 Fraktionen nach der Methode von E. Fischer und K. Freudenberg[1]) mit verdünnter Schwefelsäure aus. Es wurde besonderes Gewicht auf ganz gleichartige Durchführung der Hydrolysen gelegt, da die Zucker- und Gallussäurebestimmungen vor allem Vergleichswerte für die verschiedenen Fraktionen liefern sollten. Auf diese legen wir größeres Gewicht als auf die absoluten Prozentzahlen. Letztere können nicht sehr genau sein, weil die Methode mit Fehlerquellen (Verluste an Zucker und Gallussäure) behaftet ist, die sich durch Bestimmung der Substanzverluste in Blindversuchen nur annähernd korrigieren lassen.

Dauer der Hydrolysen: 70 Stunden; sie wurden im siedenden Wasserbad ausgeführt. Von der Fraktion $[\alpha]_D = + 20^0$ mit 8,8 Proz. Ellagsäure wurden 5,506 g Substanz, von Fraktion $[\alpha]_D = + 39^0$ mit 2,1 Proz. Ellagsäure 5,547 g hydrolysiert; in einem anderen Parallelversuch wurden 8,733 g einer Tanninfraktion $[\alpha]_D = + 24^0$ (mit 5 Proz. Ellagsäure) und 8,8858 g Tannin $[\alpha]_D = + 33^0$ (mit 3,1 Proz. Ellagsäure) der Hydrolyse ausgesetzt.

---

[1]) B. 45, 923 (1912).

Digitized by Google

	Ellagsäure	Glucose, polarimetrisch	Gallussäure gefunden	Glucosewert[1]) korrigiert	Gallussäurewert korrigiert[1])
Fraktion $[\alpha]_D = +20^0$	8,8 %	12,3 %	76,2 %	19,0 %	80,0 %
Fraktion $[\alpha]_D = +39^0$	2,1 %	12,68 %	81,6 %	19,3 %	86,1 %
Fraktion $[\alpha]_D = +24^0$	5,1 %	12,4 %	77,0 %	19,1 %	82 %
Fraktion $[\alpha]_D = +33^0$	3,1 %	12,2 %	78,0 %	19,0 %	83 %

Acetylierung zweier methylierter Tanninfraktionen.

Die Fraktionen mit der Drehung $+20^0$ und $+43^0$ wurden nach E. Fischer[2]) in Acetonlösung mit Diazomethan methyliert, wobei aber die Methylierung 2 mal hintereinander ausgeführt worden ist.

Zur Acetylierung wurden je etwa 2,5 g der methylierten Produkte mit 20 cm^3 Essigsäureanhydrid und 3 g wasserfreiem Natriumacetat 1 Stunde auf dem Wasserbad erhitzt. Hierauf goß man in kaltes Wasser, brachte das anfänglich ölig ausfallende Produkt durch Verreiben zum Erstarren, wusch gut mit Wasser aus und trocknete. Zur Reinigung wurden diese acetylierten Produkte in wenig Aceton gelöst, in gekühlten Alkohol filtriert, die wieder ausgefallenen Verbindungen abgenutscht und schließlich im Vakuum bei 90° über Phosphorpentoxyd getrocknet. Die alkohol-acetonischen Filtrate lieferten beim Eindunsten zweite Fraktionen. Die Acetylbestimmungen in diesen Präparaten ergaben:

1. Acetyliertes Methylotannin aus Fraktion $+43^0$ spez. Drehung.

0,3643 g Subst. erforderten zur Neutralisation der abgespaltenen Essigsäure 9,0 cm^3, $^1/_{10}$-n-NaOH.

CH_3CO Gef. 10,6.

2. Acetyliertes Methylotannin aus Fraktion $+20^0$ spez. Drehung.

0,4228 g Subst. erforderten zur Neutralisation der abgespaltenen Essigsäure 8.1 cm^3, $^1/_{10}$-n-NaOH.

CH_3CO Gef. 8,25.

(Die Substanzen sind zur Verseifung in Aceton gelöst worden; dazu setzte man doppelt normale NaOH, ließ 20 Stunden in der Kälte stehen; hierauf wurde mit Phosphorsäure angesäuert und die abgespaltene Essigsäure in

[1]) 55 Proz. Glucose und 5 Proz. Gallussäure zur Korrektur den Prozentzahlen zugezählt.

[2]) B. 47, 2485 (1914).

Digitized by Google

gewohnter Weise bestimmt. In Blindversuchen wurde der in der Methode begründete Analysenfehler ermittelt und bei der Berechnung der Acetylzahlen in Rechnung gestellt. Er betrug etwa 5 Proz. der gefundenen Acetylwerte, d. h. der Blindversuch beanspruchte etwa 0,5 cm³ $^1/_{10}$-n-NaOH.)

Einwirkung von Eisessig-Bromwasserstoff auf sog. Pentagalloyl-glucose.

1. Umsatz mit Pentagalloyl-glucose, die durch saure Verseifung nach E. Fischer und M. Bergmann[1]) aus Penta[triacetyl-galloyl]-glucose dargestellt ist.

3,13 g Pentagalloyl-glucose werden mit 15 cm³ Eisessig-Bromwasserstoff übergossen und unter häufigem Umrühren 9 Tage bei Zimmertemperatur verschlossen aufbewahrt. Die Substanz geht erst im Verlauf von 2—3 Tagen ganz in Lösung. Gallussäure krystallisiert während des ganzen Versuches nicht aus. Hierauf wird mit Eis gekühlt und so viel Acetylbromid zugetropft, bis eine durch Eis gefällte Substanzprobe in Aceton gelöst, mit $FeCl_3$ keine Färbung mehr gibt (etwa 20—30 cm³). Nun gießt man alles auf Eiswasser, wäscht den ausgefallenen Niederschlag gut mit Wasser aus und trocknet ihn über Phosphorpentoxyd im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur.

Dieses Produkt (3,2 g) wird mit 35 g Essigsäureanhydrid und 3,5 g Natriumacetat zur Acetylierung 1 Stunde auf dem Wasserbad erhitzt. Hierauf gießt man die Lösung in Eiswasser; das sich erst ölig abscheidende Acetylprodukt wird in kurzer Zeit fest. Man läßt es in kaltem Wasser 12 Stunden liegen, saugt ab und trocknet im Vakuum. Zur Reinigung löst man in wenig Chloroform und tropft die filtrierte Lösung in kalten Alkohol. Dabei fällt die Acetylverbindung aus. Sie wird zur weiteren Reinigung in 10 cm³ Chloroform aufgenommen, worauf man zu dieser Lösung unter Umrühren 60—70 cm³ Alkohol fügt. Dadurch werden bräunlich aussehende Anteile gefällt, die Lösung ist fast farblos geworden. Tropft man jetzt in viel eiskalten Alkohol, so scheidet sich die gereinigte Acetylverbindung in weißen Flocken ab. Diese Fraktion ist ziemlich reine 1-Acetyl-tetra-[triacetylgalloyl]-glucose; sie hat die bekannten Eigenschaften dieser Verbindung.

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{+\,0{,}207 \times 8{,}8344}{1.0{,}7971.0{,}0496} = +\,44{,}9^0 \text{ (Aceton).}$$

[1]) B. 52, 829 (1919).

Digitized by Google

2. Umsatz mit Pentagalloyl-glucose, die durch alkalische Verseifung nach E. Fischer und K. Freudenberg[1]) aus Penta[triacetyl-galloyl]-glucose erhalten worden ist.

3,11 g Pentagalloyl-glucose werden mit 15 cm³ Eisessig-Bromwasserstoff unter den sub 1. angegebenen Bedingungen behandelt. Nach 8 Tagen hatten sich 0,32 g Gallussäure krystallisiert ausgeschieden.[2]) Die Aufarbeitung der von der Gallussäure abgesaugten Eisessiglösung geschah in der oben beschriebenen Art. Auch hier konnte noch etwas 1-Acetyl-tetra[triacetyl-galloyl]-glucose gefaßt werden (1,7 g), die sich dank ihrer höheren Schwerlöslichkeit in Alkohol durch wiederholtes Umfällen aus Chloroform-Alkohol von den sicher vorhandenen niedriger galloylierten Produkten trennen läßt.

$[\alpha]_D = +43{,}15^0$ (Aceton).

Äthylen- und Trimethylenäther des Hydrochinons;

von *Moritz Kohn* und *Leon Benczer*.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Wiener Handels-Akademie.]

(Eingelaufen am 7. Mai 1923.)

In einer von M. Kohn und L. Safrin im hiesigen Laboratorium ausgeführten Arbeit[3]) ist gezeigt worden, daß aus Brenzkatechin und β-Bromäthyl- ($BrCH_2CH_2OC_6H_5$), bzw. γ-Brompropylphenyläther ($BrCH_2CH_2CH_2OC_6H_5$) der Phenyl-o-oxyphenyläthylenäther, bzw. der Phenyl-o-oxyphenyltrimethylenäther entstehen. Im Folgenden wird über die gleichen Versuche mit Hydrochinon berichtet.

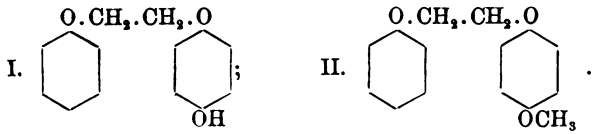
Der dem Phenyl-o-oxyphenyläthylenäther analoge Phenyl-p-oxyphenyläthylenäther (I) wird unter denselben Bedingungen

[1]) B. **45**, 929 (1912); **47**, 2503 (1914).

[2]) Eine erhebliche Gallussäuremenge bleibt im Eisessig gelöst.

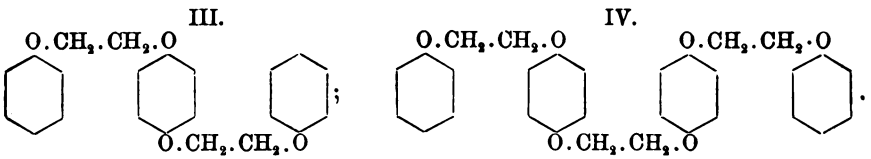
[3]) M. Kohn u. L. Safrin, M. **43**, S. 557 ff. (1923).

Digitized by Google



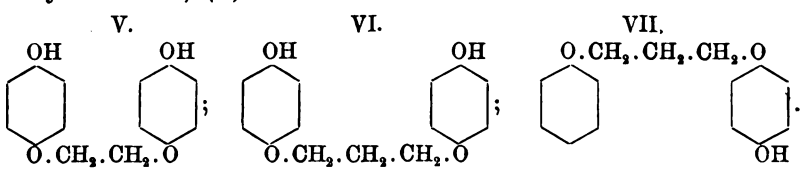
wie jener durch Umsetzung des Hydrochinons mit β-Bromäthylphenyläther erhalten. Der ausgesprochen phenolische Charakter dieses Körpers ist durch seine Löslichkeit in Alkalien durch seine Methylierbarkeit und Benzoylierbarkeit zu erkennen. Das Methylierungsprodukt II ist identisch mit dem Äther, der durch Einwirkung von β-Bromäthylphenyläther auf Hydrochinonmonomethyläther in Gegenwart von Natriumalkoholat entsteht.

Bringt man Substanz I mit einem weiteren Molekül β-Bromäthylphenyläther in Gegenwart von Natriumalkoholat in Reaktion, so erhält man den Hydrochinon-bis-äthylenbisphenyläther (III). Dieser Äther entsteht auch als Nebenprodukt bei



der Darstellung des Phenyl-p-oxyphenyläthylenäthers und bildet hier den alkaliunlöslichen Anteil.

Läßt man Äthylenbromid (1 Mol) in Gegenwart von Natriumalkoholat (2 Mol) auf I (2 Mol) einwirken, so gewinnt man den Äther IV, der als Bisäthylen-bisphenyläther des Bishydrochinonäthylenäthers[1]) (V) bezeichnet werden kann.



Den gleichen Äther erhält man auch, wenn man V (Bishydrochinonäthylenäther) (1 Mol) mit β-Bromäthylphenyläther (2 Mol) und Natriumalkoholat (2 Mol) in Reaktion bringt. Über die Struktur dieses Körpers kann daher kein Zweifel obwalten.

Zum nächsthöheren Homologen gelangt man durch Einwirkung von Trimethylenbromid (1 Mol) auf den Äther I (2 Mol)

[1]) M. Kohn u. F. Wilhelm, M. 43, 551 (1923).

Digitized by Google

in Gegenwart von Natriumalkoholat (2 Mol). Dieser Äther ist ein Abkömmling des Bishydrochinontrimethylenäthers[1]) (VI), aus dem er auch durch Umsetzung mit β-Bromäthylphenyläther (2 Mol) und Natriumalkoholat (2 Mol) hervorgeht. Er ist daher als Bisäthylen-bisphenyläther des Bishydrochinontrimethylenäthers zu bezeichnen.

Läßt man auf Hydrochinon γ-Brompropyl-phenyläther einwirken, so entsteht, wenn man die gleichen Bedingungen wie bei der Darstellung des Phenyl-p-oxyphenyläthylenäthers (I) einhält, der diesem entsprechende Phenyl-p-oxyphenyltrimethylenäther (VII). Auch dieser Körper zeigt phenolische Eigenschaften, er ist in Alkalien löslich, methylierbar und benzoylierbar. Sein Methylierungsprodukt kann mit dem aus Hydrochinonmonomethyläther durch Umsetzung mit γ-Brompropylphenyläther in Gegenwart von Natriumalkoholat gewinnbaren Äther identifiziert werden. Er reagiert ferner mit einem zweiten Mol des γ-Brompropylphenyläthers in Gegenwart von Natriumalkoholat unter Bildung des Hydrochinon-bistrimethylen-bisphenyläthers, der analog Formel III zusammengesetzt ist.

Die Einwirkung von β-Bromäthylphenyläther auf VII in Gegenwart von Natriumalkoholat führt zum analog gebauten, gemischten Äther. Der gleiche gemischte Äther entsteht auch durch Umsetzung des Äthers I mit 1 Mol γ-Brompropylphenyläther in Gegenwart von Natriumalkoholat.

Durch Verkettung zweier Moleküle des Äthers VII mit Äthylen-, bzw. Trimethylenbromid erhält man die zu erwartenden 3fachen Alkylenäther (analog IV). Der erste entsteht auch aus V mit 2 Mol γ-Brompropyl-phenyläther, der zweite in gleicher Weise aus VI.

Versuche.

Phenyl-p-oxyphenyläthylenäther (I).

Ein Gemisch von 40 g Hydrochinon, 10 ccm Wasser und 20 g β-Bromäthyl-phenyläther wird in einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben von 500 ccm Inhalt im Ölbade zunächst verflüssigt, dann zum Sieden erhitzt, worauf von oben eine Lösung von 7—8 g KOH in 10 ccm Wasser in kleinen Anteilen

[1]) M. Kohn u. F. Wilhelm, M. 43, 552 (1923).

Digitized by Google

eingetragen wird. Die Flüssigkeit färbt sich braun und reagiert nach $1^1/_4$stündigem Kochen noch schwach alkalisch. Man gießt den heißen Kolbeninhalt in kaltes Wasser, säuert mit verdünnter Schwefelsäure an, gibt zum Zwecke der Lösung des überschüssigen Hydrochinons etwa 1 Liter Wasser hinzu, läßt den Niederschlag absitzen und saugt ihn ab. Hierauf wird er in einer Reibschale fein verrieben, noch einmal mit Wasser angerührt und neuerlich abgesaugt.

Das Rohprodukt löst man in warmer verdünnter Kalilauge auf, wobei ein unlöslicher Anteil (III) verbleibt, und saugt nach dem Erkalten durch ein gewöhnliches Filter ab. Das hellbraune Filtrat liefert beim Ansäuern mit Schwefelsäure einen weißen Niederschlag. Man erhitzt auf dem Wasserbade, bis der Niederschlag sich gut zusammengeballt hat, worauf er abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert wird.

Man erhält so gut ausgebildete, kaum gefärbte Krystalle, die bei 152—154° schmelzen; die mehrfach erhaltene Ausbeute beträgt 11 g, das sind 50 Proz. der Theorie.

0,2419 g Subst.: 0,6455 g CO_2, 0,1328 g H_2O. — 0,1697 g Subst.: 0,4531 g CO_2, 0,0930 g H_2O. — 4,485 mg Subst.: 12,040 mg CO_2, 2,510 mg H_2O (R.)[1]. — 4,440 mg Subst.: 11,930 mg CO_2, 2,460 mg H_2O (R.).

$C_{14}H_{14}O_3$	Ber. C 73,02		H 6,13
	Gef. „ 72,91, 72,84, 73,24, 73,30		„ 6,14, 6,13, 6,26, 6,20.

Methyläther (II). Man löst das Phenol in Kalilauge klar auf und schüttelt mit Dimethylsulfat in einer Stöpselflasche. Nach längerem Stehen wird der Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Schmelzpunkt 103—104°.

4,255 mg Subst.: 11,500 mg CO_2, 2,640 mg H_2O (R.). — 4,060 mg Subst.: 11,000 mg CO_2, 2,470 mg H_2O (R.).

$C_{15}H_{16}O_3$	Ber. C 73,74		H 6,60
	Gef. „ 73,73, 73,91		„ 6,94, 6,81.

Derselbe Methyläther wurde auch aus Hydrochinonmonomethyläther und β-Bromäthylphenyläther dargestellt: Eine Lösung von 1 g Natrium in 20 ccm Alkohol wird mit 6 g Hydrochinonmonomethyläther und 10 g β-Bromäthylphenyläther versetzt und durch 2 Stunden am Rückflußkühler im Öl-

[1]) Den Herren Dr. Rollet (Graz) und Dr. Schoeller (Tübingen) (im Text durch die Buchstaben (R.) und (S.) bezeichnet) sei für ihre Unterstützung durch die Ausführung der Mikroelementaranalysen wärmstens gedankt.

Digitized by Google

bade im Sieden erhalten. Dann gießt man das alkalische Reaktionsgemisch in Wasser, säuert mit Schwefelsäure an und saugt den entstandenen Niederschlag ab. Hierauf wird er mit heißer Kalilauge ausgezogen, worauf der Rückstand mit Wasser gewaschen und schließlich aus Alkohol umkrystallisiert wird. Schmelzp. 103—104°. Der Mischschmelzpunkt mit dem Methylierungsprodukt des Phenyl-p-oxyphenyläthylenäthers zeigt keine Depression.

0,2330 g Subst.: 0,6300 g CO_2, 0,1369 g H_2O. — 0,2106 g Subst.: 0,5679 g CO_2, 0,1249 g H_2O.

$C_{15}H_{16}O_3$ Ber. C 73,74 H 6,60
Gef. „ 73,76, 73,56 „ 6,57, 6,64.

Benzoylderivat. Die klare alkalische Lösung der Verbindung I wird mit Benzoylchlorid in einer Stöpselflasche geschüttelt. Nach längerem Stehen saugt man das Benzoylderivat ab und wäscht mit Wasser nach. Der Körper krystallisiert aus Alkohol in Blättchen vom Schmelzpunkt 126°.

4,132 mg Subst.: 11,430 mg CO_2. 2,020 mg H_2O (S.). — 4,310 mg Subst.: 11,905 mg CO_2, 2,130 mg H_2O (S.).

$C_{21}H_{18}O_4$ Ber. C 75,42 H 5,43
Gef. „ 75,47, 75,36 „ 5,47, 5,53.

Hydrochinonbisäthylenbisphenyläther (III).

Ein Gemisch von 10 g des Äthers I, 15 ccm Alkohol und Natriumalkoholat (1 g Natrium in 20 ccm Alkohol) wird am Rückflußkühler im Ölbad bis zur Lösung erhitzt, worauf man 8 g β-Bromäthylphenyläther dazugibt. Nach 2stündigem Kochen gießt man den alkalisch reagierenden Kolbeninhalt in 500 ccm Wasser, säuert mit Schwefelsäure an und filtriert den Niederschlag ab. Dieser wird dann so oft mit 10-prozentiger heißer Kalilauge gekocht und nach dem Erkalten abgesaugt, bis das letzte Filtrat nach dem Ansäuern sich nicht mehr milchig trübt. Das Rohprodukt wird im Vakuum getrocknet und aus Toluol umkrystallisiert. Der Körper bildet Blättchen, die bei 180° schmelzen. Ausbeute 5 g.

0,1719 g Subst.: 0,4746 g CO_2, 0,0971 g H_2O. — 0,2773 g Subst.: 0,7668 g CO_2, 0,1570 g H_2O. — 4,132 mg Subst.: 11,405 mg CO_2, 2,440 mg H_2O (S.). — 3,132 mg Subst.: 8,600 mg CO_2, 1,760 mg H_2O (S.)

$C_{22}H_{22}O_4$ Ber. C 75,40 H 6,33
Gef. „ 75,32, 75,44, 75,30, 75,10 „ 6,32, 6,34, 6,61, 6,30.

Die bei der Darstellung des Phenyl-p-oxyphenyläthylenäthers (I) als Nebenprodukt zurückbleibenden alkaliunlöslichen Anteile wurden bei mehreren Bereitungen gesammelt und einigemale mit heißer Kalilauge wie oben ausgezogen. Nach dem Trocknen

Digitized by Google

im Vakuum wurde der Äther aus Toluol umkrystallisiert. Schmelzp. 180°. Mischschmelzpunkt mit dem synthetischen Hydrochinonbisäthylenbisphenyläther 180°.

Bisäthylenbisphenyläther des Bishydrochinonäthylenäthers (IV.)

Man versetzt eine Lösung von 1 g Natrium in 20 ccm Alkohol mit 11 g des Äthers I und 20 ccm Alkohol, erhitzt am Rückflußkühler im Ölbad bis zur Lösung und kocht nach Zugabe von 4 g Äthylenbromid noch 2 Stunden lang. Man verdünnt mit 500 ccm Wasser, säuert mit Schwefelsäure an und saugt ab. Der abfiltrierte Rückstand wird hierauf so oft mit siedendheißer 10-prozentiger Kalilauge ausgezogen, bis das letzte Filtrat sich nach dem Ansäuern nicht mehr trübt. Das etwas braun gefärbte Rohprodukt wird im Vakuum getrocknet und aus Benzoesäureäthylester umkrystallisiert.

Man erhält so mikroskopische Nadeln vom Schmelzp. 217°, die Ausbeute beträgt nur 2 g, das sind 20 Proz. der Theorie.

3,934 mg Subst.: 10,680 mg CO_2, 2,250 mg H_2O (S.). — 3,872 mg Subst.: 10,520 mg CO_2, 2,280 mg H_2O (S.).

$C_{30}H_{30}O_6$	Ber. C 74,05	H 6,22.
	Gef. „ 74,06, 74,12	„ 6,40, 6,59.

Der gleiche Äther läßt sich auch auf anderem Wege gewinnen. Ein Gemisch von 5 g des Äthers[1]) V, 20 ccm Alkohol und Natriumalkoholat (1 g Natrium in 20 ccm Alkohol) wird am Rückflußkühler im Ölbad bis zur Lösung erhitzt, hierauf mit 9 g β-Bromäthylphenyläther versetzt und 1 Stunde gekocht. Man gießt in 500 ccm Wasser aus und saugt nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure ab. Der Rückstand wird wie oben behandelt und nach dem Trocknen im Vakuum aus Dekalin[2]) umkrystallisiert. Schmelzp. 217°.

Bisäthylen-bisphenyläther des Bishydrochinon-trimethylenäthers (analog IV).

Man versetzt eine Lösung von 1 g Natrium in 20 ccm Alkohol mit 11 g des Äthers I und 15 ccm Alkohol, erhitzt am Rückflußkühler im Ölbad bis zur Lösung und gießt erst dann

[1]) Darstellung s. M. Kohn u. F. Wilhelm, M. 43, 551.

[2]) Dekalin scheint bisher als Lösungsmittel zum Umkrystallisieren nur selten verwendet worden zu sein.

Digitized by Google

5 g Trimethylenbromid dazu. Nach 1stündigem Kochen war die Reaktion neutral. Man verdünnt mit Wasser und saugt den Niederschlag ab, der hierauf so oft mit heißer 10-prozentiger Kalilauge ausgezogen wird, bis das letzte Filtrat nach dem Ansäuern keine Trübung mehr zeigt. Das so erhaltene Rohprodukt wird im Vakuum getrocknet und aus Toluol umkrystallisiert. Die Substanz bildet Blättchen, die bei 174—175° schmelzen, die Ausbeute beträgt 5 g.

0,1976 g Subst.: 0,5394 g CO_2, 0,1141 g H_2O. — 0,1512 g Subst. 0,4120 g CO_2, 0,0882 g H_2O. — 4,463 mg Subst.: 12,210 mg CO_2, 2,595 mg H_2O (R.). — 4,420 mg Subst.: 12,100 mg CO_2, 2,540 (R.).

$C_{31}H_{32}O_6$ Ber. C 74,37 H 6,45
Gef. „ 74,47, 74,34, 74,64, 74,69 „ 6,46, 6,53, 6,51, 6,43.

Darstellung aus VI. 5,5 g dieses Äthers[1]) werden mit 15 ccm Alkohol und Natriumalkoholat (1 g Natrium in 20 ccm Alkohol) am Rückflußkühler im Ölbad bis zur Lösung erhitzt und hierauf mit 9 g β-Brom-äthylphenyläther versetzt. Nach 1-stündigem Kochen gießt man den Kolbeninhalt in 500 ccm Wasser, säuert mit Schwefelsäure an und saugt den Niederschlag ab, der dann in bekannter Weise mit Kalilauge ausgezogen und nach dem Trocknen im Vakuum aus Toluol umkrystallisiert wird. Schmelzpunkt 174—175°. Ausbeute 5 g. Der Mischschmelzpunkt mit dem nach der ersten Methode gewonnenen Äther lag bei 174—175°.

Phenyl-p-oxyphenyltrimethylenäther (VII).

Die Darstellung erfolgt analog I, doch fällt der Körper jedesmal beim Ansäuern seiner alkalischen Lösung ölig aus, um in kurzer Zeit zu erstarren. Auch bildet sich hier fast gar kein alkaliunlöslicher Anteil. Mikroskopische Nadeln aus stark verdünntem Alkohol vom Schmelzp. 63°. Die Ausbeute beträgt 11 g, das sind 50 Proz. der Theorie.

0,2150 g Subst.: 0,5817 g CO_2, 0,1282 g H_2O. — 0,1845 g Subst.: 0,4967 g CO_2, 0,1057 g H_2O. — 4,004 mg Subst.: 10,785 mg CO_2, 2,330 mg H_2O (S). — 3,762 mg Subst.: 10,170 mg CO_2, 2,120 mg H_2O (S).

$C_{15}H_{16}O_3$ Ber. C 73,74 H 6,60
Gef. „ 73,81, 73,44, 73,48, 73,75 „ 6,67, 6,41, 6,51, 6,31.

Methyläther. Darstellung analog II. Blättchen aus Alkohol vom Schmelzp. 44—46°.

---

[1]) Darstellung s. M. Kohn u. F. Wilhelm, M. 43, 552.

Digitized by Google

4,128 mg Subst.: 11,240 mg CO_2, 2,570 mg H_2O (S.). — 4,406 mg Subst.: 11,970 mg CO_2, 2,730 mg H_2O (S.).

$C_{16}H_{18}O_3$	Ber. C 74,39	H 7,03
	Gef. „ 74,28, 74,12	„ 6,97, 6,93.

Derselbe Methyläther wurde auch aus Hydrochinonmonomethyläther und γ-Brompropylphenyläther in Gegenwart von Natriumäthylat in der üblichen Weise dargestellt. Krystallisiert aus Alkohol in Blättchen vom Schmelzp. 44—46°. Der Mischschmelzpunkt mit dem Methyläther des Phenyl-p-oxyphenyltrimethylenäthers zeigt keine Depression.

Benzoylderivat. Krystallisiert aus Alkohol in Tafeln von Schmelzpunkt 88—89°.

3,988 mg Subst.: 11,055 mg CO_2, 2,140 mg H_2O (S.). — 4,206 mg Subst.: 11,625 mg CO_2, 2,200 mg H_2O (S.).

$C_{22}H_{20}O_4$	Ber. C 75,83	H 5,79
	Gef. „ 75,62, 75,40	„ 6,00, 5,85.

Hydrochinon-bistrimethylen-bisphenyläther (analog III).

Darstellung erfolgt analog III unter Verwendung von 10 g des Äthers VII und 9 g γ-Brompropylphenyläther. Erhitzungsdauer nur 1 Stunde; aus Toluol mikroskopische flache Stäbchen vom Schmelzp. 120° Ausbeute 10 g.

Die Analysen der vakuumtrockenen Substanz ergaben:

0,1616 g Subst.: 0,4503 g CO_2, 0,1004 g H_2O. — 0,2009 g Subst.: 0,5597 g CO_2, 0,1251 g H_2O. — 4,298 mg Subst.: 11,990 mg CO_2, 2,700 mg H_2O (S.). — 4,350 mg Subst.: 12,120 mg CO_2, 2,730 mg H_2O (S.).

$C_{24}H_{26}O_4$	Ber. C 76,16	H 6,93
	Gef. „ 76,02, 76,01, 76,11, 76,01	„ 6,95, 6,97, 7,03, 7,02.

Hydrochinon-äthylenphenyläther-trimethylenphenyläther (analog III).

Auf ein Gemisch von 10,5 g des Äthers VII, 25 ccm Alkohol und Natriumalkoholat (1 g Natrium in 20 ccm Alkohol) läßt man analog III 8,5 g β-Bromäthylphenyläther $1^1/_2$ Stunden lang einwirken. Blättchen aus Toluol vom Schmelzp. 114 bis 115°. Ausbeute 10 g.

4,136 mg Subst.: 11,465 mg CO_2, 2,460 mg H_2O (S.). — 4,038 mg Subst.: 11,175 mg CO_2, 2,320 mg H_2O (S).

$C_{23}H_{24}O_4$	Ber. C 75,79	H 6,64
	Gef. „ 75,62, 75,50	„ 6,66, 6,43.

Der gleiche Äther kann auch durch Einwirkung von 9 g γ-Brompropylphenyläther auf 10 g des Äthers I in Gegenwart von Natriumalkoholat (1 g Natrium in 20 ccm Alkohol) gewonnen werden. Die Darstellung erfolgt analog III bei einer Erhitzungsdauer von 1 Stunde. Ausbeute 10 g.

Digitized by Google

Blättchen aus Toluol vom Schmelzp. 114—115°. Mischschmelzpunkt mit dem nach der ersten Methode gewonnenen Äther 114—115°.

Bistrimethylen-bisphenyläther des Bishydrochinon-äthylenäthers (analog IV).

Darstellung erfolgt wie dort unter Verwendung von 10 g des Äthers VII. Erhitzungsdauer nur 1 Stunde. Blättchen aus Toluol vom Schmelzp. 149°. Ausbeute 2 g.

4,466 mg Subst.: 12,250 mg CO_2, 2,670 mg H_2O (S.). — 4,379 mg Subst.: 12,035 mg CO_2, 2,620 mg H_2O (S).

$C_{32}H_{34}O_6$	Ber. C 74,68		H 6,66
	Gef. „ 74,83, 74,98		„ 6,69, 6,70.

Dieser Äther kann auch durch Umsetzung des Athers V (5 g) mit γ-Brompropylphenyläther (9 g) und Natriumalkoholat (1 g Natrium in 20 ccm Alkohol) analog IV dargestellt werden. Ausbeute 5 g. Blättchen aus Toluol vom Schmelzp. 149°. Mischschmelzpunkt ebenso.

Bistrimethylen-bisphenyläther des Bishydrochinon-trimethylenäthers.

Darstellung erfolgt analog IV unter Verwendung von 10 g des Äthers VII und 4 g Trimethylenbromid.

Nadeln aus Toluol vom Schmelzp. 147°. Ausbeute 5 g.

0,1352 g Subst.: 0,3707 g CO_2, 0,0843 g H_2O. — 0,1536 g Subst.: 0,4207 g CO_2, 0,0945 g H_2O. — 3,726 mg Subst.: 10,230 g CO_2, 2,310 mg H_2O (S.). — 3,734 mg Subst.: 10,230 g CO_2, 2,310 mg H_2O (S.).

$C_{33}H_{36}O_6$	Ber. C 74,97		H 6,87
	Gef. „ 74,86, 74,72,	74,90, 74,74	„ 6,98, 6,88, 7,09, 6,92.

Darstellung auch aus VI mit Brompropyl-phenyläther (2 Mol).

Digitized by Google

Über das Verhalten einiger Homologen des Acetons gegen alkalische Kondensationsmittel;

von *Adolf Franke* und *Theodor Köhler*.

(Aus dem II. chemischen Universitätslaboratorium in Wien.)

(Eingelaufen am 11. Mai 1923.)

Wie Acetaldehyd bilden jene seiner Homologen, bei denen die Aldehydgruppe den Gruppen CH_2 oder CH benachbart ist, Aldole, und zwar durch Einwirkung von verdünnter Alkalilauge, von Alkalicarbonaten, -bicarbonaten, -acetaten und -cyaniden, aber auch von verdünnten Säuren. Lieben und seine Schüler haben in zahlreichen Versuchen nachgewiesen, daß diese Erscheinung bei allen Aldehyden der Fettreihe bis hinauf zum Önanthol eintritt. Die Kondensation geht unter starker Wärmeentwicklung vor sich. Durch sorgfältige Kühlung vermeidet man Verharzung.

Von vornherein läßt sich bei Monoketonen ein ähnlicher Vorgang — Vereinigung zweier Moleküle zu einem Molekül Ketonalkohol — erwarten. Nachgewiesen wurde dies für Aceton, das Heinz[1]) durch Einwirkung von konz. Natronlauge zu Diacetonalkohol kondensierte. Nach Koelichen[2]) lassen sich nur etwa 14 Proz. des Acetons in Ketonalkohol umwandeln, während die Aldehyde fast vollständig in Aldole übergeführt werden. Koelichen machte genaue Angaben zur Herstellung des Diacetonalkohols. Hoffmann[3]) hat ein technisches Verfahren zu seiner Bereitung mit Hilfe von $Ca(OH)_2$ ausgearbeitet.

Ein ähnliches Verhalten zeigen auch α,β-Diketone, wenn den beiden CO-Gruppen eine CH_3 oder CH_2-Gruppe benachbart ist.[4]) Aus Diacetyl entsteht unter Einwirkung von NaOH-p-Xylochinon. Als Zwischenprodukt bei dieser Reaktion ließ sich ein Ketonalkohol, des Chinogen, nachweisen.

Angaben über eine Kondensation von Homologen des Ace-

[1]) Heinz, A. **169**, 117 (1873); **174**, 133 (1874); **178**, 347 (1875).

[2]) Koelichen, Ph. Ch. **33**, 129 (1900).

[3]) Hofmann, C. I, 275 (1911).

[4]) v. Pechmann, B. **21**, 1420 (1888); v. Pechmann u. Otto, B. **22**, 2115 (1889); v. Pechmann u. Wedekind, B. **28**, 1845 (1895).

Digitized by Google

tons in der Fettreihe, die man entsprechend der „Aldolkondensation" bei den Aldehyden „Ketolkondensation" nennen könnte, finden sich in der Literatur nicht.[1]) Wir unternahmen es daher, das Verhalten einiger Homologen des Acetons bei der Einwirkung von Alkali in wäßriger und in alkoholischer Lösung und von Natriumäthylat zu untersuchen, desgleichen auch die Kondensationsfähigkeit des Diäthylketons mit Aldehyden.

Ketone und konzentrierte Lauge.

I. *Methyläthylketon und konzentrierte Natronlauge in der Kälte.*

Sorgfältiges Fraktionieren von käuflichem Butanon lieferte das Keton vom Siedep. 79—82°.

Beim Versetzen des Ketons mit konz. Lauge trat keine merkliche Temperaturerhöhung ein. Der größte Teil der Lauge bildete eine wäßrige Schicht unter dem Keton. Das Gemisch blieb unter öfterem Schütteln einen Tag bei Zimmertemperatur und nachher 2—3 Tage im Eiskasten stehen. In das Reaktionsgemisch wurde nach Trennung von der Lauge zur Entfernung des restlichen NaOH unter Kühlung CO_2 eingeleitet. Die geringe Menge ausgefällten Natriumcarbonats ließ sich leicht abfiltrieren. Bei der nun folgenden Destillation bis 90° unter Atmosphärendruck blieben geringe Mengen eines flüssigen Rückstandes, dessen Hauptteil unter etwa 12 mm Druck bei 80° überging.

Der so erhaltene Körper ist ein farbloses, dünnflüssiges Öl, und besitzt schwachen, eigentümlichen Geruch. Er ist in Wasser unlöslich, löst sich aber in Äther, Alkohol und Benzol. Bei gewöhnlichem Druck siedet die Flüssigkeit unter geringer Zersetzung zwischen 187—192°.

Bei solchen Versuchen gaben:

295 g Butanon 2,25 g Ketonalkohol, entsprechend 0,7 Proz.,
145 g „ 2,5 „ „ „ 1,7 „

Bei einem Versuch, der ohne Kühlung nur bei Zimmertemperatur ausgeführt wurde, gaben 93 g Butanon 1,8 g Keton-

[1]) Von P. J. Montagne liegen Arbeiten vor, in welchen über die Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Benzophenon und Abkömmlinge desselben berichtet wird. C. II, 2012 (1908); I, 280 (1913); II, 1021 (1916); I, 577 (1917); I, 868 1921; I, 869 (1921); I, 927 (1923).

Digitized by Google

alkohol (1,9 Proz.), der aber nicht ganz rein war. Ein Einfluß der Kühlung auf die Menge des Ketonalkohols macht sich also nicht bemerkbar.

0,1497 g Subst.: 0,3632 g CO_2, 0,1485 g H_2O. — 0,1505 g Subst.: 0,3680 g CO_2, 0,1477 g H_2O.

$(C_4H_8O)_2$	Ber. C 66,60	H 11,19	
	Gef. „ 66,17, 66,60	„ 11,10, 10,90.	

Diese Werte sprechen, ebenso wie Aussehen und Siedepunkt dafür, daß der Ketonalkohol vorliegt. Die Darstellung des Oxims und die Bestimmung des Molekulargewichtes bewiesen die Richtigkeit dieser Vermutung.

Zu einer Mischung möglichst konz. Lösungen von $NH_2OH.HCl$ und NaOH wurde das Ketol und soviel Alkohol[1]) zugesetzt, daß sich eine homogene Flüssigkeit bildete. Nach einstündigem Erhitzen am Wasserbade und Abdampfen des Alkohols wurde mit dem Schacherl-Apparat ausgeäthert, der Äther abgedampft und im Vakuum destilliert.

Das Oxim siedet bei 10 mm Druck zwischen 130—138°. Es ist dickflüssig, in der Hitze klar und beim Erkalten etwas trübe. Bei langem Stehen (3 Monate) färbt es sich gelblich, zeigt aber keine Siedepunktsänderung.

0,1343 g Subst.: 10,30 ccm N (15,5°, 740 mm). — 0,1827 g Subst.: 13,80 ccm N (23,5°, 747 mm).

$C_8H_{17}O_2N$	Ber. N 8,80	Gef. 8,84, 8,56.

Molekulargewichtsbestimmung in 13,072 g Benzol verursachten:

0,1796 g Subst.	eine Gefrierpunktserniedrigung	um	0,510°	
0,2592 g „	„	„	„ 0,725°	
0,3387 g „	„	„	„ 0,945°.	
$C_8H_{16}O_2$	Ber. M. 144,1	Gef. 137,4, 136,3, 136,7.		

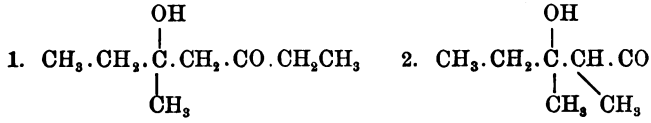
Dem Kondensationsprodukt kommt die Summenformel $C_8H_{16}O_2$ zu. Die Gegenwart einer Carbonylgruppe ist durch die Darstellung des Oxims bewiesen. Der Stoff entsteht unter denselben Umständen aus Butanon, wie Diacetonalkohol aus Aceton, woraus sich auf einen ähnlichen Bau schließen läßt.

---

[1]) Etwa die gleiche Menge, als Wasser zum Lösen von $NH_2OH.HCl$ und NaOH gebraucht wurde.

Digitized by Google

Demnach sind 2 Strukturformeln denkbar, je nachdem ob man annimmt, daß ein Wasserstoffatom der dem Carbonyl benachbarten Methyl- oder Methylengruppe wandert:



Da das ungesättigte Keton, das aus dem Ketonalkohol durch Wasserabspaltung entsteht, kein Methylketon ist[1]), — es gibt keine Jodoformreaktion — ist Formel 1 wahrscheinlicher und der Körper als Methyl-3-heptanol-3-on-5 zu bezeichnen.

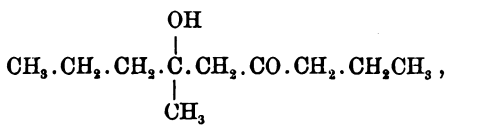
II. *Methylpropylketon und konzentrierte Natronlauge in der Kälte.*

Das Ausgangsmaterial wurde durch Acetessigestersynthese hergestellt.[2]) Methylpropylketon (Siedep. 101—102°) gab bei der im vorigen Versuch mit Butanon beschriebenen Behandlung nur geringe Mengen eines Kondensationsproduktes. Bei der Destillation unter Atmosphärendruck bis 110° blieb von 80 g Keton 1,7 g und von 75 g Keton 1 g höhersiedendes Öl zurück. Diese Rückstände vereint und unter 10 mm Druck destilliert, gaben zwischen 95 und 100° einige Tropfen eines farblosen dünnflüssigen Öles.

0,1088 g Subst.: 0,2765 g CO_2, 0,1120 g H_2O.

$(C_5H_{10}O)_2$	Ber. C 69,7	H 11,7
	Gef. „ 69,5	„ 11,5.

Augenscheinlich ist das Öl der Ketonalkohol



also das Methyl-4-nonanol-4-on-6.

III. *Diäthylketon und konzentrierte Natronlauge in der Kälte.*

80 g Diäthylketon, 2 Tage mit konz. Lauge stehen gelassen, weiter behandelt wie Butanon und Methylpropylketon bei den entsprechenden Versuchen, destillierte ohne Rückstand zwischen 100 und 110° ab. Es war keine Kondensation eingetreten.

---

[1]) Vgl. S. 320.

[2]) Frankland u. Duppa, A. **138**, 216 (1866). Wislicenus, A. **186**, 221 (1877); **190**, 257 (1878).

Digitized by Google

Die Kondensationsfähigkeit der Homologen des Acetons nimmt mit steigendem Molekulargewicht bemerkenswert rasch ab. Während Aceton 14 Proz. Diacetonalkohol gibt, wurden unter gleichen Bedingungen aus Butanon nur 1,7 Proz., aus Methylpropylketon Spuren eines Kondensationsproduktes erhalten und Diäthylketon veränderte sich überhaupt nicht. Letztere Tatsache stützt die Annahme, daß bei der Kondensation des Butanons und des Methylpropylketons die Methylgruppe in Reaktion tritt.

IV. *Einwirkung von Kalilauge auf Butanon bei höherer Temperatur.*

Bei vierstündigem Kochen von Butanon (37 g) mit konz. Kalilauge trat Gelbfärbung ein. Nach Trennung von der Lauge, Einleiten von CO_2 und Filtrieren wurde bis 88° unter gewöhnlichem Druck destilliert. Es hinterblieb ein geringer brauner Rückstand, der aus harzigen Substanzen bestand. Dem Geruch nach schienen auch Spuren des — später zu beschreibenden — Methyl-3-hepten-3-on-5 vorhanden zu sein. Die Isolierung dieses Stoffes gelang nicht.

Ketone und alkoholisches Kali.

I. *Einwirkung von alkoholischem Kali auf Butanon.*

Durch Einwirkung von konz. alkoholischem Kali bei Zimmertemperatur färbte sich Butanon im Verlaufe einiger Tage braun. Nach Abscheidung des Kaliumhydroxyds wurde destilliert, wobei unter 10 mm Druck zwischen 65 und 81° sehr geringe Mengen eines farblosen Öles übergingen. Etwas brauner Rückstand blieb im Kolben. Unter Atmosphärendruck destilliert der Hauptteil des Öles, das von drei Versuchen mit je 50 g Butanon gesammelt worden war, zwischen 175 und 184°, zeigt minzenartigen Geruch und addiert Brom, wobei es in ein braunes Öl übergeht, ist also anscheinend das von Pawlow[2]) beschriebene Methyl-3-hepten-3-on-5. Die geringe Menge erlaubte keine nähere Untersuchung.

II. *Diäthylketon* wird von alkoholischem Kali überhaupt nicht verändert.

---

[1]) Kane, P. **44**, 375 (1838); Fittig, A. **110**, 32 (1859); Rieth und Beilstein, A. **126**, 245 (1863); Raikow, Ch. Z. **37**, 1455 (1913); Claisen, A. **180**, 1 (1875); Pawlow, A. **188**, 130 (1877); Schramm, B. **16**, 1581 (1883); Law u. Perkin, C. **1**, **2**, 1610 (1908); Descudé, C. **2**, 656 (1903).

Digitized by Google

Ketone und Natriumäthylat.

Bei dem Versuche, die Ketone mit Hilfe von Natriumäthylat zu kondensieren, bildete sich kein Ketonalkohol, sondern ungesättigte Ketone, eine Erscheinung, die auch bei Einwirkung von energisch wirkenden, wasserentziehenden Kondensationsmitteln auf Aceton und Homologe auftritt.[2])

I. *Butanon und Natriumäthylat.*

60 g Butanon mit 6 g $NaOC_2H_5$ (2 g Na in wenig absol. Alkohol gelöst) bei Zimmertemperatur durch 3 Wochen sich selbst überlassen, färbten sich allmählich braun. Durch Ausschütteln mit Wasser konnte der größte Teil Alkali entfernt werden. Dann wurde CO_2 eingeleitet, mit K_2CO_3 getrocknet, filtriert und bis 95° unter Atmosphärendruck destilliert. Bei der anschließenden Destillation unter 10—15 mm Druck gingen 3 g zwischen 65 und 70° und einige Tropfen zwischen 70 und 120° über. Im Kolben blieb ein nicht unbeträchtlicher, harziger Rückstand.

Die im Vakuum zwischen 65° und 70° siedende Flüssigkeit ist identisch mit dem von Pawlow[1]) mit Zinkäthyl und von Schramm[2]) mit Na aus Butanon erhaltenen ungesättigten Keton. Wie erwähnt, entstand dieses auch in geringen Mengen bei den Versuchen mit Butanon und Kalilauge in der Hitze und Butanon und alkoholischem Kali. Es ist ein farbloses Öl von minzenartigem Geruch und löst sich in Äther, Alkohol und Chloroform. Sein Siedepunkt liegt zwischen 167 und 168°. Dieses Keton addiert Br und geht dabei in ein rotbraunes Öl über, wie auch Pawlow beobachtete.

Oxim des ungesättigten Ketons. Einer Mischung von 2,2 g ungesättigtem Keton und möglichst konz. Lösungen von 1,2 g $NH_2OH.HCl$ und 0,9 g NaOH wurde soviel Alkohol zugesetzt, daß eine homogene Flüssigkeit entstand. Diese blieb 12 Stunden bei Zimmertemperatur und dann einige Zeit auf dem Wasserbade. Nach dem Vertreiben des Alkohols wurde ausgeäthert, der Äther verdampft und die geringe Menge Wasser — es war nicht getrocknet worden — entfernt. Bei zwei-

[1]) Pawlow, A. 188, 130 (1877).
[2]) Schramm, B. 16, 1581 (1883).

Digitized by Google

maliger Vakuumdestillation gingen 0,9 g des Oxims, einer dicken Flüssigkeit, zwischen 103 und 104° (10 mm Druck) über.

0,1559 g Subst.: 12,9 ccm N (6°, 736 mm). — 0,1966 g Subst.: 16 ccm N (8°, 740 mm).

$C_8H_{15}ON$ Ber. N 9,92 Gef. 9,79, 9,63.

Die Jodoformreaktion war negativ, es fehlt daher die Gruppe $-CO.CH_3$. Das spricht für die Formel:

$$CH_3.CH_2.C:CH.CO.CH_2CH_3$$
$$\quad\quad\quad

also wie Mesityloxyd[1]) und die aus Butanon, Methylisopropyl- und Methylisobutyl-keton gewonnenen ungesättigten Verbindungen.[2])

Die Darstellung des Oxims gelang auf demselben Wege wie beim Methyl-3-hepten-3-on-5. Es ist ebenfalls eine farblose dicke Flüssigkeit, die aber bei der Vakuumdestillation einen beträchtlichen braunen Rückstand hinterläßt. Siedepunkt liegt unter 10 mm Druck bei 120—122°.

0,1472 g Subst.: 9,9 ccm N (11°, 740 mm). — 0,1614 g Subst.: 11,1 ccm N (10°, 738 mm).

$C_{10}H_{19}ON$ Ber. N 8,27 Gef. 7,87, 8,06.

Das ungesättigte Keton dürfte wohl das Methyl-4-nonen-4-on-6 sein:

$$CH_3.CH_2.CH_2.C(CH_3) = CH.CO.CH_2.CH_2CH_3$$

Es gibt auch keine Jodoformreaktion, wie nach dieser Formel zu erwarten ist.

Der Körper ist identisch mit dem von Descudé aus dem Methylpropylketon mit Hilfe von Zinkchlorid erhaltenen.[3])

III. *Diäthylketon und Natriumäthylat.*

350 g Diäthylketon, mit $NaOC_2H_5$ — erhalten durch Lösen von 7 g Na in wenig absol. Alkohol — 2 Wochen stehen gelassen, gaben nach Ausschütteln mit Wasser, Einleiten von CO_2 und Trocknen bei der Destillation bis 200° etwa 15 ccm Rückstand. Aus diesem ließen sich ein Vorlauf und 7 g eines zwischen 240 und 250° siedenden Öles gewinnen; außerdem blieb noch eine Flüssigkeit von unkonstanter, rasch ansteigender Siedetemperatur. Der zwischen 240 und 250° übergehende Teil gab bei abermaliger Destillation 2 g eines bei 247° konstant siedenden Öles, das schwach gelblich gefärbt ist und kampferähnlich riecht.

Die Analysenwerte und das bestimmte Molekulargewicht kommen den für das ungesättigte Keton berechneten Werten nahe.

---

[1]) Claisen, A. 180, 11 (1875).
[2]) Pawlow, A. 188, 130 (1877).
[3]) Descudé, C. 1903, II. 656.

Digitized by Google

0,1360 g Subst.: 0,3851 g CO_2, 0,1268 g H_2O. — 0,1716 g Subst.: 0,4869 g CO_2, 0,1629 g H_2O.

$C_{10}H_{18}O$	Ber. C 77,35		H 11,69
	Gef. „ 77,23, 77,28		„ 10,43, 10,62.

In 13,481 g Benzol verursachten:

0,3542 g	Subst.	eine Gefrierpunktserniedr.	um	0,715°
0,5306 g	„	„	„	„ 1,165°
0,6753 g	„	„	„	„ 1,460°
0,7748 g	„	„	„	„ 1,620°.

$C_{10}H_{18}O$ Ber. M 155,1 Gef. 187,4, 172,3, 175, 180,9.

Bei der Oximierung blieb ein großer Teil der Substanz unverändert; als Reaktionsprodukt entstand ein schwerflüssiges Öl, aus dem sich eine kleine Menge von Krystallen ausschied, die in Äther und Alkohol schwer löslich waren. Von dem Öl gingen einige Tropfen unter 10 mm Druck zwischen 148 und 149° über. Es entstand also kein einheitliches Produkt. Wegen der zu geringen Mengen konnten weder das Öl, noch die Krystalle analysiert werden.

Der Siedep. des Öles — 247° — liegt bedeutend höher als der für das ungesättigte Keton zu erwartende; sein aus dem Methylpropylketon entstandenes Isomeres siedet bei 202—204°. Auch entfärbt die Substanz eine Lösung von Brom in Chloroform nur sehr langsam, kann demnach nicht der ungesättigte Körper sein. Dieser scheint vielmehr einen Teil des oben erwähnten, zwischen 200 und 240° überdestillierenden Vorlaufes zu bilden, welcher lebhaft Brom addiert und dabei in ein dunkelbraunes Öl übergeht. Ein entsprechendes Verhalten zeigten ja die aus Butanon und Methylpropylketon erhaltenen ungesättigten Ketone.

Diäthylketon und Aldehyde unter dem Einfluß von Alkalien.

Die nächsten Versuche galten dem Verhalten der Homologen des Acetons gegen Aldehyde, worüber nur wenige Beobachtungen vorliegen.

Es ist bekannt, daß sich Aceton mit Aldehyden unter dem Einflusse von Alkalien zu Ketonalkoholen kondensiert, die meist leicht in ungesättigte Ketone übergehen. Aceton und Formaldehyd geben bei Gegenwart von Kalkwasser den Anhydroenneaheptit[1]), Aceton und Acetaldehyd bei Anwendung von KCN in der Kälte das Hydroacetylaceton[2]), Isobutyraldehyd und Aceton mit K_2CO_3 das Isobutyrolaceton, mit 10prozentiger Natronlauge bei Kühlung das Isobutylidenaceton.[3]) Auch Butanon vereinigt sich mit Formaldehyd zu einem Ketonalkohol.[4])

[1]) Apel u. Tollens, A. 289, 47 (1896).
[2]) Claisen, B. 25, 3166 (1892); A. 306, 326 (1899).
[3]) Franke u. Kohn, M. 20, 877 (1899).
[4]) C. 1910, II. 347.

Digitized by Google

I. *Diäthylketon und Acetaldehyd.*

Ein äquivalentes Gemenge von Diäthylketon und Acetaldehyd reagierte auf Zugabe von wenig verdünnter Lauge nicht merklich; der Aldehydgeruch verschwand erst nach einigen Tagen. Nach Erwärmen auf dem Wasserbade ergab eine Destillation unter 15 mm Druck viel unverändertes Keton, einen bedeutenden Rückstand (Aldehydharz) und eine größere Fraktion, die zwischen 80—90° (10 mm) überging. Durch nochmaliges Fraktionieren wurde ein Körper erhalten, dessen Siedepunkt bei 10 mm Druck zwischen 84 und 85° lag. Unter den beschriebenen Bedingungen ist wahrscheinlich ein Ketonalkohol entstanden. Durch Vereinigung eines Moleküls Acetaldehyd mit 1 Molekül Diäthylketon wäre die Bildung des Methyl-3-heptanol-2-on-4 denkbar:

$$CH_3.\underset{OH}{CH}.\underset{CH_3}{CH}.CO.CH_2.CH_3 \quad ,$$

0,1126 g Subst.: 0,2660 g CO_2, 0,1028 g H_2O. — 0,1307 g Subst.: 0,3095 g CO_2, 0,1210 g H_2O.

$C_7H_{14}O_2$	Ber. C 64,56	H 10,85
	Gef. „ 64,43, 64,60	„ 10,21, 10,36..

Die Menge des gewonnenen Kondensationsproduktes ist sehr gering. Die dickflüssigen Rückstände enthalten vermutlich größtenteils Aldehydharz. Das Diäthylketon scheint demnach so langsam zu reagieren, daß der Aldehyd eher verharzt, bevor er sich mit dem Keton verbindet. Es war zu erwarten, daß Isobutyraldehyd, der nicht verharzt, und Diäthylketon ein Kondensationsprodukt in besserer Ausbeute geben würden.

II. *Diäthylketon und Isobutyraldehyd mit 10-prozentiger Natronlauge.*

Eine Mischung von 37 g Keton und 31 g Aldehyd blieb mit 10-prozentiger Natronlauge 1 Woche bei Zimmertemperatur stehen. Nach Trennung von der wäßrigen Schicht wurde CO_2 eingeleitet, mit K_2CO_3 getrocknet, filtriert und unter gewöhnlichem Druck bis 110° destilliert. Die Flüssigkeit begann bei 80° zu sieden, enthielt also nur mehr wenig unveränderten Isobutyraldehyd. Die Fortsetzung der Destillation geschah im Vakuum, wobei unter 15 mm Druck zwischen 96 und 104° 5 g Öl übergingen.

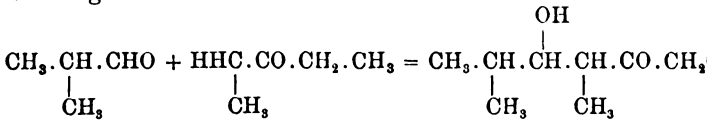
Digitized by Google

Isobutyraldol, das unter Einwirkung von Natronlauge hätte entstehen können, siedet unter diesem Druck und bei dieser Temperatur. Während sich aber das Aldol unter Atmosphärendruck schon bei 180° zersetzt, siedet die erhaltene Flüssigkeit zwischen 200 und 210° unter nur teilweiser Zersetzung.

0,1543 g Subst.: 0,3833 g CO_2, 0,1583 g H_2O.

$C_8H_{16}O_2$	Ber. C 66,61		H 11,19
$C_9H_{18}O_2$	„ „ 68,31		„ 11,47
	Gef. „ 67,77		„ 11,48.

Weicht auch der gefundene Kohlenstoffgehalt von dem für $C_9H_{18}O_2$ berechneten Werte stark ab, so läßt das Ergebnis der Analyse doch erkennen, daß die Flüssigkeit den erwarteten Ketonalkohol enthält. Seine Bildung müßte nach folgender Gleichung verlaufen:



2,4-Dimethyl-heptanol-3-on-5.

Aus Isobutyraldehyd und Aceton erhält man mit Hilfe von Natronlauge das Isobutylidenaceton; es wird also Wasser abgespalten. Isobutyraldehyd und Diäthylketon gaben unter denselben Bedingungen ohne Wasseraustritt einen Ketonalkohol. Dieser entsteht auch, wenn als kondensierendes Mittel alkoholisches Kali angewendet wird, das noch eher Wasserabspaltung bewirken müßte als Natronlauge. Durch Erwärmen des Ketonalkohols mit entwässerter Oxalsäure[1]) entstand das entsprechende ungesättigte Keton.

III. *Diäthylketon und Isobutyraldehyd mit alkoholischem Kali.*

Wenn man Isobutyraldehyd und Diäthylketon — in molaren Mengen oder das Keton im Überschuß — mit 10-prozentigem alkoholischen Kali versetzt, so tritt eine geringe Temperaturerhöhung ein. Setzt man das Kali unter Kühlung allmählich hinzu und läßt dann 2—3 Tage am Eise stehen, so bildet sich 2,4-Dimethylheptanol-3-on-5. Zu seiner Gewinnung wurde mit Wasser gewaschen[2]), CO_2 eingeleitet und dann wie

[1]) Wasserfreie Oxalsäure in ähnlichen Fällen als wasserabspaltendes Mittel: Pauly und v. Berg, B. 34, 2092 (1901).

[2]) Die Flüssigkeit reagierte fast nicht mehr alkalisch. Beim Eindampfen des Waschwassers blieb ein hygroskopischer Rückstand, der beim Zusatz von H_2SO_4 aufschäumte (CO_2 aus K_2CO_3) und schwach nach Butter-

Digitized by Google

bei vorigem Versuch weiter behandelt. Die bei der Destillation unter 14—16 mm Druck getrennt gesammelten, zwischen 95—96° und 102—104° übergehenden Teile hatten folgende Zusammensetzung:

(102—104°): 0,1949 g Subst.: 0,4847 g CO_2, 0,2003 g H_2O. — (95—96°): 0,2425 g Subst.: 0,6074 g CO_2, 0,2487 g H_2O.

$C_9H_{18}O_2$	Ber. C 68,31	H 11,47
	Gef. „ 67,58, 68,33	„ 11,50, 11,48.

9 g Aldehyd, 37 g Keton und 1 g KOH gelöst in 10 ccm Alkohol, gaben über 9 g zwischen 95° und 104° (16 mm) siedendes Öl, aus dem sich 5 g reinen Ketonalkohols (Siedep. 95 bis 96° bei 16 mm Druck) gewinnen ließen.

2, 4-Dimethyl-hepten(3)-on(5).

Beim mehrstündigen Erwärmen des Ketonalkohols mit der gleichen Gewichtsmenge wasserfreier Oxalsäure am Wasserbade bräunte sich die Mischung und an Stelle des ursprünglichen Geruches trat ein stärkerer, der dem anderer ungesättigter Ketone ähnlich war. Die Reindarstellung des Reaktionsproduktes gelang durch Wasserdampfdestillation, Abheben und Fraktionieren des Öles im Vakuum. Etwa 50—60 Proz. vom Ketonalkohol hatten sich in ein farbloses, angenehm riechendes Öl umgewandelt. Dieses siedet unter 16 mm Druck zwischen 66 und 69°, unter Atmosphärendruck unter Zersetzung zwischen 178 und 183°.

0,1063 g Subst.: 0,2972 g CO_2, 0,1088 g H_2O.

$C_9H_{16}O$	Ber. C 77,08	H 11,51
	Gef. „ 76,35	„ 11,45.

Es wurden keine Bemühungen gemacht, besser übereinstimmende Analysenresultate zu erzielen, da derartige ungesättigte Ketone, z. B. das Isobutylidenaceton[1]), bei der Analyse leicht um 1 Proz. zu niedrige Kohlenstoffwerte geben. Zur Identifizierung des Stoffes sollte die Darstellung seines Oxims dienen. Die Oximierung des Ketons mit $NH_2OH.HCl$ und Na_2CO_3 erfolgte in der bisherigen Art. Beim Versuche, durch Zusatz von Wasser das gebildete NaCl in Lösung zu bringen, erstarrte das Öl durch die Abkühlung zu einem Krystallbrei. Die Krystalle wurden abgesaugt, wobei sich ein auf dem Wasser schwimmendes Öl abschied, das aber wegen

---

säure roch. Jedenfalls bildete sich aus Isobutyraldehyd isobuttersaures Kalium. Oktoglykol, das gleichzeitig entstehen mußte [Franke u. Kohn, M. 19, 354 (1898)], konnte nicht isoliert werden.

[1]) Franke u. Kohn, M. 20, 280 (1899).

Digitized by Google

seiner geringen Menge nicht näher untersucht werden konnte. Seine Siedetemperatur bei 16 mm Druck liegt zwischen 110—120°. Der feste Körper konnte durch Umkrystallisieren aus wenig Alkohol gereinigt werden. Schmelzp. 83°, Siedep. bei 16 mm Druck 112°.

0,1694 g Subst.: 14,5 ccm N (25°, 744 mm).

$C_9H_{17}ON$ Ber. N 8,99 Gef. 9,17.

Mol.-Gew. In 13,106 g Benzol verursachten:

0,1670 g Subst. eine Gefrierpunktserniedr. um 0,223°
0,2630 g „ „ „ „ 0,406°
0,3562 g „ „ „ „ 0,533°
0,4372 g „ „ „ „ 0,643°.

$C_9H_{17}ON$ Ber. M 155,15 Gef. 283,9, 251, 259, 219,2.

Eine Molekulargewichtsbestimmung nach Bleier-Kohn mit Anilin als Heizflüssigkeit gab den für das einfache Molekulargewicht berechneten Wert K 1067.

0,0231 g Subst. verursachten eine Druckänderung um 161 mm.

$C_9H_{17}ON$ Ber. M 155,15 Gef. 153.

Zur Feststellung der Oximgruppe sollte eine Acetylierung nach Lossen-Schotten-Baumann[1]) führen. Angewendet wurden 1,3 g Subst., 4,5 g Acetylchlorid und 2,6 g NaOH in der 10fachen Menge Wasser.

Das Reaktionsprodukt war ein gelbes Öl, das mit Äther aufgenommen, mit Na_2CO_3 neutralisiert und mit Na_2SO_4 annähernd getrocknet, bei der fraktionierten Destillation unter 16 mm Druck außer einem Vorlauf bei 125—127° 0,8 g einer farblosen Flüssigkeit vom Äußeren eines Oximacetates gab.

0,1561 g Subst.: 10,3 ccm N (23°, 745 mm).

$C_{11}H_{19}O_2N$ Ber. N. 7,14 Gef. 7,46.

Auffallend ist, daß das Oxim krystallisiert. Von den ähnlich konstituierten Oximen ist das Oxim des Methyl-2-buten-1-on-3[2]) auch in fester Form bekannt.

---

[1]) W. Lossen, A. 265, 148 (1891) Anmerkung und dortselbst angeführte Literatur.

[2]) Wallach, A. 262, 339 (1891).

Digitized by Google

Zur Kenntnis der aromatischen Sulfosäuren und Sulfone;

von *Hans Meyer.*

[Aus dem chemischen Laboratorium der Deutschen Universität Prag.]

(Eingelaufen am 16. Mai 1923.)

1. Über die Darstellung der freien Sulfosäuren.

(Mitbearbeitet von Dr. *Walther Schmidt.*)

Bekanntlich ist man zur Darstellung der aromatischen Sulfosäuren im allgemeinen darauf angewiesen, sie aus ihrer Lösung in überschüssiger Schwefelsäure zu isolieren, was in einigen Fällen durch vorsichtiges Verdünnen mit Wasser[1]) oder Zusatz von Salzsäure[2]) gelingt. Gewöhnlich aber ist man gezwungen, den unökonomischen und umständlichen Weg über die Salze einzuschlagen.

Zur Ausführung der Sulfonierung verwendet man einen großen Überschuß an Schwefelsäure, weil das bei der Reaktion entstehende Wasser der Sulfonierung entgegenwirkt. Mit zunehmender Verdünnung der Schwefelsäure wird die Reaktion immer mehr verlangsamt und kommt schließlich zum Stillstand.

Es war daher ein naheliegender Gedanke, das Wasser dadurch zu entfernen, daß man nicht die Schwefelsäure, sondern den zu sulfonierenden Kohlenwasserstoff im Überschuß anwendet. Bringt man das Gemisch zum Sieden, so entweicht mit den Dämpfen der aromatischen Substanz das entstandene Wasser, das durch ein Trocknungsmittel leicht entfernt werden kann, worauf man den Kohlenwasserstoff wieder in das Reaktionsgefäß zurückleitet.

Hat man keine leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffe vor sich, so kann man das Verfahren so modifizieren, daß man als Träger für das Wasser eine gegen Schwefelsäure unempfindliche Substanz, z. B. Tetrachlorkohlenstoff anwendet.

---

[1]) Jacobsen, B. 10, 1009 (1877); 11, 19, 23, 1059 (1878); 15, 1853 (1882). — A. 184, 199 (1877). — Witt, B. 48. 743 (1915).

[2]) Crafts, C. r. 64, 1111 (1892). — Kastle, Am. 44, 485 (1910). — DRP. 160304 (1905).

Digitized by Google

Auf diese Weise gelingt es, die Schwefelsäure quantitativ umzusetzen, so daß nach Beendigung des Versuchs ausschließlich Sulfosäure vorhanden ist. Spuren von Sulfon, die sich gewöhnlich nebenher bilden, sind infolge ihrer Unlöslichkeit in Wasser leicht zu entfernen.

Bei leicht sulfonierbaren Substanzen kann man sogar durch geeignete Versuchsanordnung Sulfonierung bei Zimmertemperatur durchführen. Es wird dies dadurch ermöglicht, daß die Sulfosäuren in den zugehörigen Kohlenwasserstoffen löslich zu sein pflegen.[1]) Hierfür wird im folgenden ein Beispiel gegeben und gezeigt, wie man das Verfahren dazu benutzen kann, den Verdünnungsgrad der Schwefelsäure zu bestimmen, bei dem die Sulfurierung aufhört.

Die Sulfosäuren gelten als außerordentlich hygroskopisch und zerfließlich. Dies ist aber nur für die nicht absolut reinen, krystallwasserfreien Substanzen richtig, die in dieser Hinsicht den Betainen gleichen.[2]) Wir finden hier auch eine Erscheinung wieder, die sich öfters bei Pyridinderivaten zeigt, nämlich, daß nur die krystallwasserhaltige Substanz fest, die wasserfreie dagegen flüssig ist.[3])

Die Neigung zur Krystallisation ist bei ersteren Substanzen so groß, daß sie auf Zusatz der berechneten Menge Wasser sofort unter Wärmeentwicklung erstarren.

Über die Anzahl der Wassermoleküle, die von den einzelnen Sulfosäuren gebunden werden, sind die Literaturangaben zum Teil widersprechend oder unrichtig.

Der Apparat (Fig. 1), in dem die Sulfonierungen vorgenommen werden, besteht aus einem Kölbchen *A*, in das ein Steigrohr eingeschliffen ist, das zum Schutze gegen Wärmestrahlung mit Asbestpapier umwickelt werden kann. *B* mündet in einen absteigenden Kühler, an den der Wasserfänger *C* angeschlossen ist. Der Schenkel *a* von *C* wird mit Glasstücken gefüllt und trägt an seinem oberen Ende zum Druckausgleich ein Chlorcalciumröhrchen *b*. Bei *C* befindet sich ein Rohransatz mit Schlauch und Quetschhahn, um das angesammelte Wasser abzulassen und zu messen und so den Reaktions-

[1]) Norton und Westenhoff, Am. **10**, 130 (1888). — Engl. P. 109709 und 118727 (1918).

[2]) Hans Meyer, Analyse usw. 4. Aufl. S. 123 (1922).

[3]) Hans Meyer, M. **24**, 204 (1903). — Hans Meyer und Alice Hofmann-Meyer, J. pr. [2] **102**, 294 (1921) und unveröffentlichte Beobachtungen.

Digitized by Google

verlauf zu verfolgen. Auch die Biegung von *C* enthält Glasstückchen. In den Schenkel *d* bringt man körniges Chlorcalcium und darüber etwas Glaswolle und ein paar Glasperlen, um das Chlorcalcium am Aufschwimmen zu verhindern. *C* trägt einen Stopfen mit Chlorcalciumröhrchen und ein absteigendes Rohr *F*, das in den Kühler *G* mündet, der bei *H* in *A* ein-

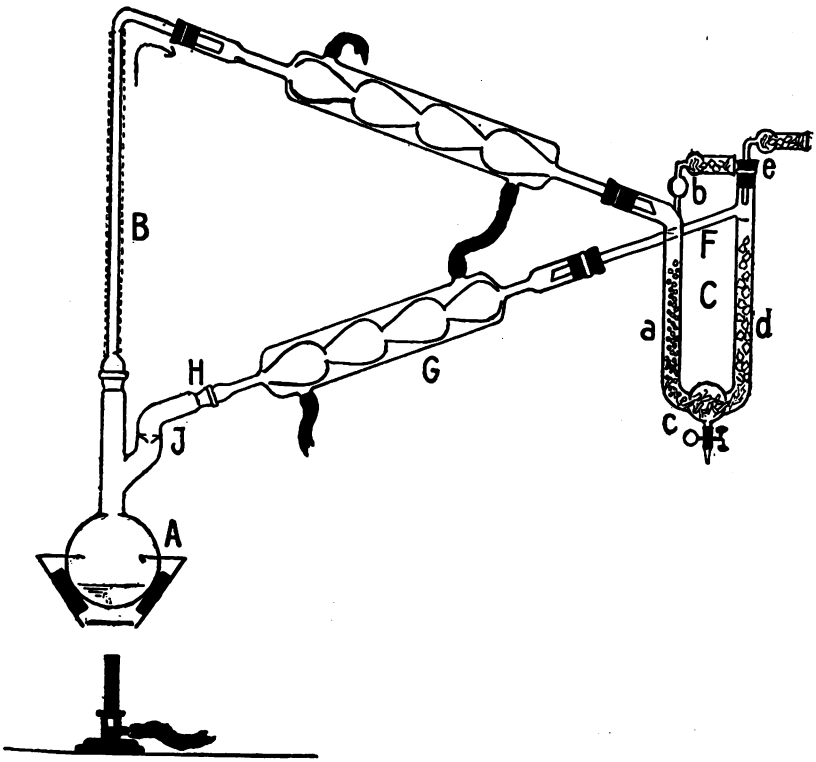


Fig. 1.

geschliffen ist. Bei *J* befindet sich eine Verengung, die verhindert, daß die Dämpfe den umgekehrten Weg nehmen.

Zur Ausführung des Versuchs füllt man *C* bis zum Überfließen mit dem Kohlenwasserstoff bzw. Tetrachlorkohlenstoff oder dgl. und gibt in *A* etwa 200 ccm der zu sulfonierenden Substanz und 20 ccm Schwefelsäure von 92 bis 96%. Man kann aber auch verdünntere Schwefelsäure nehmen, die sich dann während des Arbeitens bis zur erforderlichen Konzentration anreichert, wie weiter unten gezeigt wird.

Der Inhalt von *A* wird zum Sieden erhitzt und die Flüssigkeit dadurch zur Zirkulation gebracht. Der Versuch ist beendet, wenn die Wasserabspaltung aufhört und keine Schwefelsäure mehr nachweisbar ist.

Digitized by Google

Darstellung von Benzolsulfosäure.

Die Sulfonierung dauert hier verhältnismäßig lange (dem niederen Siedepunkt des Benzols entspechend). Nach 90 bis 100 Stunden war alle Schwefelsäure verbraucht.

Das unangegriffene Benzol wurde abdestilliert. Die zurückbleibende Sulfosäure erstarrte im Exsiccator zu einem bei 53° schmelzenden Krystallkuchen. Ausbeute 55—56 g. Berechnet 59 g. Zur Schmelzpunktsbestimmung diente der Apparat von Backer.[1]) Gleiche Resultate wurden aber auch durch rasches Einschmelzen der Substanz in ein dünnwandiges Eprouvettchen und Erwärmen im Wasserbade erhalten.

Die so in wasserfreiem Zustande gewonnene Sulfosäure ist hygroskopisch. Das Rohprodukt enthält 0,1—0,3% Sulfon. Nach dem Lösen in Wasser und Filtrieren wurde die krystallwasserhaltige Sulfosäure durch Eindampfen rein erhalten. Sie ließ sich aus siedendem Benzol umkrystallisieren, aus dem sie beim Erkalten in voluminösen Massen farbloser Nadeln vom Schmelzp. 45—46° ausfiel. Nach dem Stehenlassen im Exsiccator über Paraffinpapier wurden 1,3465 g in 100 ccm Wasser gelöst. 20 ccm davon verbrauchten zur Neutralisation 7,1 ccm Lauge vom Index 0,21865.

$C_6H_5SO_3H + H_2O$ Mol.-Gew. Ber. 176 Gef. 174.

Die Säure enthält demnach ein Molekül Krystallwasser.

Zur Darstellung der Benzolsulfosäure bei Zimmertemperatur wurde die Versuchsanordnung von Kutscher und Steudel[2]) gewählt. In das Kölbchen *a* (siehe die Zeichnung in der „Analyse") wurde Benzol, in den Extraktionsapparat *D* 50 ccm Schwefelsäure (66 Bé) gebracht.

Das Benzol durchstreicht die Schwefelsäure, nimmt einen Teil der entstandenen Sulfosäure auf und hinterläßt sie in *a*. Nach einer Woche wurden pro Tag nur mehr 0,3 g Sulfosäure erhalten (vorher 9, 7, 4 g usw.), die Reaktion war also nahezu zum Stillstand gekommen. Der Versuch wurde unterbrochen und 7,5744 g der Schwefelsäureschicht auf 250 ccm mit Wasser verdünnt. 10 ccm davon lieferten 0,573 g Bariumsulfat, also

[1]) Hans Meyer, Analyse usw. 4. Aufl. S. 138 (1922).

[2]) Z. physiol. 39, 474 (1903). — Hans Meyer, Analyse usw. 4. Aufl. S. 68 (1922).

Digitized by Google

die 0,275 g KOH äquivalente Menge. Die ursprüngliche Flüssigkeit enthielt also 79,5% Schwefelsäure.

Zur Bestimmung des Gesamtsäuregehalts (Schwefelsäure + Sulfosäure) wurden 10 ccm der verdünnten Lösung titriert. Verbraucht 22,4 ccm Lauge vom Index 0,21865, entsprechend wiederum 0,275 g KOH. Das heißt, daß Schwefelsäure von 79,5% unter den gegebenen Umständen nicht mehr sulfurierend wirkt.

Toluolsulfosäure.

Hier liegen die Verhältnisse so günstig, daß man mit einem einfacheren Apparat auskommt, wie ihn Fig. 2 veranschaulicht.

Die feuchten Toluoldämpfe kondensieren sich im Kühler *K* und tropfen nach dem Passieren eines Trichterchens *T* auf den

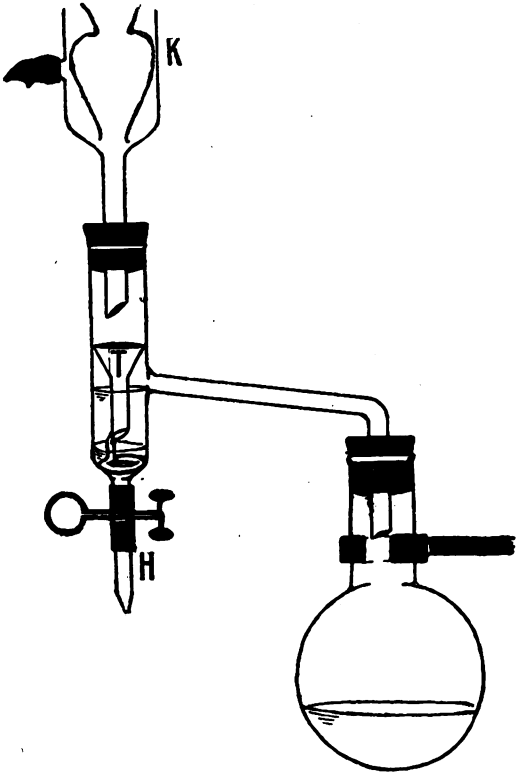


Fig. 2.

Digitized by Google

Boden des Wasserfängers, wo sich das Wasser abtrennt. Das aufschwimmende Toluol fließt in den Sulfonierungskolben zurück. Den unteren Teil des Wasserfängers kühlt man durch eine Bleirohrschlange, um der Wiederauflösung des Wassers in dem heißen Toluol entgegenzuarbeiten.

40 ccm Schwefelsäure (65,8 Bé) wurden mit 200 ccm Toluol 5 Stunden gekocht. Im Wasserfänger nicht ganz 18 ccm Wasser, was der Summe der in der Schwefelsäure vorhanden gewesenen (5,1 g) und der bei der Reaktion gebildeten (12,5 g) Wassermenge entspricht. Die Reaktion mußte also beendet sein. Tatsächlich war keine unverbrauchte Schwefelsäure mehr nachzuweisen.

Die so erhaltene Toluolsulfosäure blieb zunächst flüssig, wurde aber sofort der ganzen Menge nach unter Wärmeentwicklung fest, als ihr 12,5 ccm Wasser zugesetzt wurden.

Nach dem Abpressen auf Ton wog die Krystallmasse 95 g.

Um die Säure ganz rein zu erhalten, krystallisiert man sie wiederholt aus wenig Wasser um und preßt jedesmal auf scharf gebrannten Tonplatten ab. Dadurch werden kleine Mengen von Orthosulfosäure abgetrennt.

Über den Krystallwassergehalt der so erhältlichen Paratoluolsulfosäure (Schmelzp. 92°) gehen die Literaturangaben auseinander. (Klason und Vallin[1]), ebenso Kastle[2]) fanden 1 Mol., Jacobsen[3]) 2 Mol. Nach Beilstein[4]) und M. M. Richter[5]) soll sie 4 Mol. Wasser binden.)

10 ccm einer Lösung von 2,2892 g in 100 ccm Wasser neutralisierten 5,6 ccm Lauge (Index 0,21865).

$C_7H_7SO_3H + H_2O$ Mol.-Gew. Ber. 190 Gef. 187.

Die Säure krystallisiert sonach mit 1 Mol. Wasser.

Um die reine, wasserfreie Säure zu erhalten (im Wasserfänger bereitet, enthält sie immer Spuren von Sulfon), bringt man die wasserhaltige Säure in einen Destillierkolben und erhitzt bei etwa 10 mm Druck unter Durchleiten von mit Phosphorpentoxyd getrockneter Luft in einem auf 120° gehaltenem Bade. Nach 1 Stunde läßt man erkalten.

---

[1]) B. 12, 1851 (1879). [2]) Am. 44, 485 1910. [3]) B. 15, 1854 (1882).
[4]) Handbuch, 3. Aufl. II, 131.
[5]) Lexikon d. Kohl.-Vbdg. 3. Aufl. I, 659.

Digitized by Google

Die so gewonnene wasserfreie Säure krystallisiert bald. Sie schmilzt im geschlossenen Röhrchen bei 105° und ist nicht besonders hygroskopisch.

0,47283 g Subst. verbrauchten 26,43 ccm Lauge. (Index 0,1031.)

$C_7H_7SO_3H$ Mol.-Gew. Ber. 172 Gef. 173.

Sulfurierung mit verdünnter Säure.

Angewandt 10 ccm Schwefelsäure von 78%. Nach 9 Stunden waren 5 ccm Wasser abgeschieden. Die Schwefelsäure war vollkommen verbraucht. Erhalten 25 g Sulfosäure, 0,2 g Sulfon. Benutzt man Schwefelsäure von 96%, so braucht man übrigens gar keinen Wasserfänger, falls man einen geringen Schwefelsäuregehalt nicht zu fürchten hat: man schüttelt einfach gleiche Moleküle der Komponenten, bis die Reaktion vollendet ist. Nach kurzer Zeit scheidet sich die Sulfosäure fast vollständig ab.

Paraxylolsulfosäure.

10 ccm 93%ige Schwefelsäure wurden mit 100 ccm Paraxylol 8 Stunden am Wasserfänger gekocht.

Die wasserfreie Säure ist flüssig, erstarrt aber sofort auf Zusatz von 2 Mol. Wasser. Ausbeute 20 g. Die aus wenig Wasser umkrystallisierte Säure wurde titriert.

0,4547 g Subst. neutralisierten 9,7 ccm Lauge, Index 0,2187.

$C_8H_9SO_3H + 2H_2O$ Mol.-Gew. Ber. 218 Gef. 215.

Chlorbenzolsulfosäure.

Die Reaktion war nach 6 Stunden beendet. Nach der Entfernung von etwas Sulfon krystallisierte die Säure aus der eingeengten wäßrigen Lösung. Schmelzp. 67°.

2,1542 g Subst. neutralisierten 46,75 ccm Lauge, Index 0,21865.

$ClC_6H_4SO_3H + H_2O$ Mol.-Gew. Ber. 210,5 Gef. 210,7.

Entgegen den Literaturangaben bindet sonach die Säure ein Mol. Wasser.

Naphthalinsulfosäure.

15 g Naphthalin wurden in 200 ccm Tetrachlorkohlenstoff gelöst, 5 ccm Schwefelsäure zugefügt und unter Benutzung des Wasserfängers gekocht. Die Temperatur wurde mittelst eines Bades bei 100° gehalten. Nach etwa 100 Stunden war die

Digitized by Google

Schwefelsäure verbraucht. Nach Behandlung mit Wasserdampf wurde etwas Sulfon abfiltriert, auf 300 ccm gebracht und in 2 Proben von je 20 ccm der Säuregehalt bestimmt. Verbraucht 18,6 ccm Lauge (Index 0,21865) entsprechend 12,69 g wasserfreier Sulfosäure. Die restlichen 260 ccm der Lösung wurden mit Bleicarbonat neutralisiert, eingedampft und der Rückstand mit der 10fachen Menge Alkohol extrahiert.

So wurden 2,51 g lösliche Bleisalze erhalten. Das Sulfurierungsgemisch bestand also aus 85,3% Naphthalin-β-sulfosäure und 14,7% α-Säure.

Trotz der niederen Temperatur war also, wohl infolge der langen Reaktionsdauer, hier dasselbe Mengenverhältnis der beiden Isomeren zu konstatieren, wie es auch sonst, z. B. beim Wittschen Verfahren der Darstellung der β-Sulfosäure beobachtet wird.

Anisolsulfosäure.

Während bei den früher besprochenen Sulfonierungen nur ganz minimale Mengen von Sulfonen als Nebenprodukte erhalten werden, überwiegt hier infolge des hohen Siedepunktes des Anisols die Bildung des bei 128° schmelzenden Sulfons. Will man die Sulfosäure gewinnen, so muß man daher analog vorgehen, wie für die Darstellung der Naphthalinsulfosäure angegeben.

Einwirkung von Katalysatoren auf die Geschwindigkeit der Sulfonierung.

Die Versuche wurden in genau gleicher Weise mit Toluol (100 ccm) und Schwefelsäure von 93% (10 ccm) im auf 150° erhitzten Schwefelsäurebad durchgeführt.

0,2 g Vanadinsäure setzten die Reaktionsdauer von 5h 30′ auf 3h 15′ herab;
3 „ Quecksilbersulfat auf 3 Stunden;
0,2 „ „ „ 4h 20′.
auf Kieselgur und Tierkohle waren ohne Einwirkung.

2. Zur Kenntnis der Sulfosäureanhydride.

Über dieses Thema haben schon vor längerer Zeit Hans Meyer und Schlegl[1]) berichtet. Während fast alle übrigen

[1]) M. **34**, 561 (1913). — Siehe auch Hans Meyer, Chem. Ztg. **33**, 1036 (1909).

Digitized by Google

untersuchten aromatischen Sulfosäuren, sei es in freier Form, sei es in Form ihrer Natriumsalze, in ihre Anhydride übergeführt werden konnten, wurden bisher aus den drei Xylylsulfosäuren mit Thionychlorid ausschließlich nur die Chloride erhalten.

Bei Wiederholung der Versuche mit ganz reiner Paratoluolsulfosäure, die seinerzeit manchmal, aber nicht immer, neben vorwiegend Chlorid etwas Anhydrid geliefert hatte, dessen vollständige Reinigung aber nicht gelungen war, konnten zunächst auch keine besseren Erfolge erzielt werden. Bei Benutzung des Kalium- oder Natriumsalzes waren die Ausbeuten an Anhydrid viel besser, selbst bei Verwendung von technischem Thionylchlorid. Mit reinem Natriumsalz und reinem Thionylchlorid wurde fast quantitative Ausbeute an Anhydrid erhalten, das nach dem Waschen mit Äther und Umkrystallisieren aus Essigsäureanhydrid farblose, schöne Krystalle vom scharfen Schmelzp. 125° bildete.

Auch aus ganz reinem m-Xylolsulfosaurem Kalium, etwas weniger gut aus dem Natriumsalz, in geringer Menge aus dem Ammonium-, Zink- und Kupfersalz wurde jetzt das Sulfosäureanhydrid erhalten. Die Benutzung von gereinigtem Thionylchlorid ist auch hier von Vorteil, aber nicht unerläßlich.

Kalium- und Natriumsalz der Sulfosäure lösen sich schon in der Kälte unter energischer Reaktion im Thionylchlorid, die anderen Salze auch beim Kochen nur sehr unvollständig.

Die Aufarbeitung erfolgte in üblicher Weise. Das *Metaxylolsulfosäureanhydrid* wurde durch Umkrystallieren aus trocknem Xylol, hierauf aus Essigsäureanhydrid gereinigt und auf den konstanten Schmelzp. 139° gebracht. Es ist nicht sehr beständig. Schon nach 6stündigem Stehen an der Luft war der Schmelzpunkt auf 92—96° gesunken. Kaltes Wasser wirkt dagegen bemerkenswerterweise nur langsam ein, ein Verhalten, wie es ähnlich seinerzeit beim Benzolsulfosäureanhydrid beobachtet worden war.

0,3256 g Subst.: 0,6346 g CO_2, 0,1469 H_2O.
7,864 mg Subst. verbrauchten 5,5 ccm Lauge (Index log. 19468).
9,453 „ „ „ 6,68 „ „ „

Ber.	C 54,2	H 5,1	S 18,1
Gef.	„ 53,2	„ 5,1	„ 17,7, 17,8.

Digitized by Google

Erhitzt man[1]) m-Xylolsulfosäure (5 g) mit reinem Thionylchlorid (8 g) 3—4 Stunden in Einschlußröhren auf 160°, so wird ein dickes Öl erhalten, das durch Fraktionieren in einen bei 182—188° siedenden Hauptanteil, einen bei 220—230° siedenden kleineren Teil und einen geringfügigen Rest vom Siedep. 245—240° getrennt werden konnte.

Die Hauptmenge der ersten Fraktion bestand aus einer bei 186° siedenden Flüssigkeit, die noch bei −20° nicht erstarrte. Die Substanz ist in der Kälte geruchlos, leicht löslich in Äther und Alkohol.

9,684 mg Subst.: 10,02 mg AgCl.

$(CH_3)_2ClC_6H_3$ Ber. Cl 25,2 Gef. Cl 25,3.

Nach Analyse und Eigenschaften ist die Substanz als 4-Chlormetaxylol anzusprechen.

Die zweite Fraktion erstarrte in der Kälte größtenteils zu Krystallen, die ziemlich leicht in Chloroform löslich waren. Aus Chloroform wurden sie vom konstanten Schmelzp. 68° erhalten.

6,543 mg Subst.: 10,742 mg AgCl.

$(CH_3)_2Cl_2C_6H_2$ Ber. Cl 40,6 Gef. Cl 40,6.

Sonach liegt hier 4,6-Dichlormetaxylol vor.

Die Endfraktion erstarrte zu bei 112° schmelzenden Krystallen. Zur vollständigen Reinigung genügte die verfügbare Menge nicht. Das von Claus und Burstert[2]) dargestellte Trichlormetaxylol schmilzt bei 117° und siedet bei 240—250°. Wahrscheinlich sind die Substanzen identisch.

3. Über die Darstellung aromatischer Sulfone.

(Zum Teil mitbearbeitet von Dr. *Rudolf Grim.*)

Die Darstellung einfacher aromatischer Sulfone gelingt bekanntlich in vielen Fällen durch Einwirkenlassen anhydridhaltiger Schwefelsäure oder von Schwefelsäure bei Gegenwart von Phosphorpentoxyd auf die Kohlenwasserstoffe. Auch die Reaktion von Friedel und Crafts ist nach Beckurts und Otto[3])

---

[1]) Über diese Reaktion siehe Hans Meyer und Schlegl, M. **36**, 719 (1915).

[2]) J. pr. [2] **41**, 560 (1890). [3]) B. **11**, 472, 2066 (1878).

Digitized by Google

für diesen Zweck verwendbar. Letztere Methode wurde auch zur Darstellung eines gemischten Sulfons verwendet, indem Benzolsulfochlorid und Toluol mittels Aluminiumchlorid zu Phenyltolylsulfon kondensiert werden konnten. Die Methode versagte aber in vielen Fällen.

Die im vorstehenden beschriebenen Versuche zur Darstellung der aromatischen Sulfosäuren haben nun erwiesen, daß auch bei der Anwendung von Schwefelsäure ohne Zusätze, in allerdings außerordentlich geringfügigem Ausmaße Sulfonbildung erfolgt. Dies ist durch die Anwendung verhältnismäßig niedriger Temperaturen bei der Sulfonierung bedingt. Läßt man dagegen einen aromatischen Kohlenwasserstoff auf wasserfreie Sulfosäure im Einschmelzrohr bei höherer Temperatur einwirken, oder siedet die zu sulfonierende Substanz selbst genügend hoch (Anisol), so steigert sich die Ausbeute an Sulfon außerordentlich.

10 g wasserfreie Toluolsulfosäure wurden mit 30 g Toluol 10 Stunden im Einschlußrohr auf 220—240° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasserdampf behandelt und aus Alkohol unter Tierkohlezusatz umkrystallisiert. Ausbeute 6 g Ditolylsulfon vom Schmelzp. 156°.

Der Versuch, in gleicher Weise mit der krystallwasserhaltigen Substanz wiederholt, ergab nur Spuren von Sulfon. Ein Teil der Sulfosäure war verkohlt.

Viel einfacher und von sehr allgemeiner Anwendbarkeit ist nachfolgendes Verfahren, das gestattet, in offenen Gefäßen einfache und gemischte Sulfone in sehr guter Ausbeute darzustellen.

Die Sulfone sind dadurch zu einer bequem zugänglichen Körperklasse geworden. Das genauere Studium ihrer Derivate ist in Angriff genommen.

In einem etwa 200 ccm fassenden Rundkolben wird die Sulfosäure auf geeignete Temperatur, z. B. 150° erhitzt und darüber der Dampf des Kohlenwasserstoffs geleitet, der in einem zweiten Kolben erzeugt wird. Das bei der Reaktion abgespaltene Wasser wird, ganz so wie bei der Darstellung der Sulfosäuren, in einem Wasserfänger zurückgehalten, worauf der getrocknete Kohlenwasserstoff wieder in den Siedekolben zurückfließt. Die Versuchsanordnung entspricht bis auf die in der Beschreibung gegebenen Unterschiede der Fig. 1.

Digitized by Google

Will man einfache Sulfone darstellen, so ist es nicht notwendig, die Sulfosäure zu isolieren, man beschickt vielmehr in solchen Fällen den Reaktionskolben mit Schwefelsäure.

Diphenylsulfon.

15 g krystallwasserhaltige Benzolsulfosäure wurden 15 Stunden bei 150° (Badtemperatur) mit Benzoldampf behandelt. Das Reaktionsprodukt war weder verharzt, noch im mindesten verkohlt. Nach dem Abblasen des Benzols wurde der Rückstand wiederholt unter Tierkohlezusatz aus Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 7 g an reinem, bei 128° schmelzendem Sulfon.

Paraditolylsulfon.

40 g 93-prozentige Schwefelsäure analog 20 Stunden bei 180° mit Toluol behandelt. Ausbeute über 80 Proz. an bei 158° schmelzendem reinem Sulfon. Auf diese Art wurde von Praktikanten des Instituts mehr als ein Kilo Ditolylsulfon dargestellt und daraus nachfolgende Derivate gewonnen.

Sulfobenziddicarbonsäure. Die Substanz ist bereits von Michael und Adair[1]) flüchtig beschrieben worden. Die Säure wurde in üblicher Weise durch Oxydation mit 3prozentigem Permanganat unter Turbinieren gewonnen. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 370°. Sie ist sublimierbar.

Dimethylester. Durch Kochen mit Methylalkohol und Schwefelsäure. Feine weiße Nadeln, Schmelzp. 194° (aus Alkohol).

0,948 g Subst.: nach Kirpal und Bühn 0,1287 g AgJ.

CH_3O Ber. 18,6 Gef. 18,6.

Diäthylester. Analog dargestellt. Glänzende Schuppen, Schmelzp. 158° (aus Alkohol).

C_2H_5O Ber. 24,9 Gef. 25,3.

Sulfobenziddicarbonsäurechlorid. Wie zu erwarten war[2]), ließ sich die Dicarbonsäure als Paraderivat nicht in freier Form mit Thionylchlorid zur Reaktion bringen. Dagegen gelang die Reaktion vollkommen glatt mit dem Natriumsalz. Schöne Nadeln (durch rasches Abkühlen der konzentrierten Lösung in Thionylchlorid).

0,2013 g Subst.: 0,1685 g AgCl (Kalkmethode).

$C_{12}H_8SO_2(COCl)_2$ Ber. Cl 20,7 Gef. Cl 20,7.

[1]) B. 11, 116 (1878). [2]) Hans Meyer, M. 22, 435 (1901).

Digitized by Google

Unlöslich in den meisten Lösungsmitteln. Wasser und Alkohol zersetzen sofort. Es bot deshalb die Darstellung des Diamids zunächst Schwierigkeiten.

Kleine Mengen dieses Derivats wurden gewonnen, als das Chlorid in trocknem, mit Ammoniak gesättigtem Äther 14 Tage lang digeriert wurde. Nach dieser Zeit wurde mit Methylalkohol ausgekocht, nachdem vorher das unangegriffene Chlorid durch Wasser zersetzt worden war. Es wurden so kleine Krystalle erhalten, Schmelzp. 384°.

0,1762 g Subst.: $t = 18$, $b = 739$ mm 14,5 ccm feuchten Stickstoff.

$C_{12}H_8SO_2(CONH_2)_2$ Ber. N 9,2 Gef. N 9,4.

Bequemer und mit viel besserer Ausbeute ließ sich das Diamid gewinnen, nachdem erkannt worden war, daß das Chlorid, wenn auch nicht leicht, in Tetralin löslich ist.

Man löst das Chlorid in 45 Teilen Tetralin und leitet trocknes Ammoniak hindurch. Die Ausscheidung des Diamids beginnt fast sofort. Das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol in glänzenden Schuppen erhaltene Chlorid wurde nochmals analysiert.

0,2423 g Subst.: 19,7 ccm feuchten Stickstoff. $t = 21°$, $b = 751$ mm.

Ber. N 9,2 Gef. N 9,2.

Aus den Estern ließ sich das Amid nicht rein darstellen.

Dianilid. Durch einstündiges Kochen des Chlorids mit Anilin. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Tetralin kleine, schwach rosa gefärbte Blättchen. Schmelzp. 376°.

Abbau des Diamids zu Di-(Paraaminophenyl)sulfon. Der Abbau erfolgte in üblicher Weise nach dem modifizierten Hofmannschen Verfahren. Das Reaktionsprodukt, aus verdünntem Alkohol gereinigt, bildet weiße Blättchen, Schmelzp. 174°.

0,1573 g Subst.: 15,5 ccm feuchten Stickstoff. $t = 21°$, $b = 751$ mm.

Ber. N 11,3 Gef. N 11,4.

Die Substanz erwies sich als identisch mit dem auf anderm Wege von Fromm und Wittmann[1]) dargestellten 4,4'-Diaminodiphenylsulfon, was noch durch Darstellung des Diacetylprodukts (Schmelzp. 282°, aus Eisessig), sowie durch Diazotieren und Verkochen zu p-Dioxysulfobenzid, von dem weiter unten noch die Rede sein wird, und Umwandlung des letzteren in Anisylsulfon sichergestellt wurde.

[1]) B. **41**, 2270 (1908).

Digitized by Google

Dinitroditolylsulfon.

5 g Ditolylsulfon wurden in 12,5 ccm Schwefelsäure (1,83) gelöst und unter starkem Kühlen tropfenweise 12,5 ccm Salpetersäure (1,5) eingerührt. Nach einigem Stehen wurde das halbfeste Reaktionsprodukt mit Wasser versetzt, gewaschen und aus Eisessig umkrystallisiert. Schöne, schwach gelbliche Plättchen, Schmelzp. 160°. Löslich in Alkohol.

0,1937 g Subst.: 14,2 ccm feuchten Stickstoff. $t = 14°$, $b = 741$ mm.

Ber. N 8,3 Gef. N 8,4.

Die Substanz ist als 3,3′-Dinitrotolylsulfon anzusprechen.

Tetranitroditolylsulfon.

5 g Ditolylsulfon wurden in 25 ccm Schwefelsäure (1,83) gelöst und unter Erwärmen auf dem Wasserbad tropfenweise mit 25 ccm Salpetersäure 1,5 versetzt. Nach einer Stunde wurde erkalten gelassen. Aus Eisessig farblose Nadeln, unlöslich in Alkohol. Schmelzp. 266°.

0,2024 g Subst.: 24,2 ccm feuchten Stickstoff. $t = 19°$, $b = 756$ mm.

Ber. N 13,2 Gef. N 13,5.

Die Substanz ist sonach 3,5,3′,5′-Tetranitroditolylsulfon.

3,3′-Diaminoditolylsulfon.

5 g Dinitrosulfon wurden in Eisessiglösung mit 20 g Zinkpulver unter wiederholtem Zufügen von etwas konz. Salzsäure 16 Stunden gekocht, heiß filtriert und das in der Kälte ausgefallene Zinksalz mit Natriumacetat und Schwefelwasserstoff zerlegt. Durch wiederholtes Auskochen mit Wasser wurde das schwerlösliche Amin gewonnen. Schwach rosa gefärbte glänzende Blättchen (aus Wasser), Schmelzp. 154°. Zeigt die Carbylaminreaktion.

0,1615 g Subst.: 14,2 ccm feuchten Stickstoff. $t = 18°$, $b = 748$ mm.

Ber. N 10,1 Gef. N 9,9.

Das mittels Essigsäureanhydrid und Natriumacetat in der Kälte gewonnene *Diacetylderivat* bildet farblose Blättchen vom Schmelzp. 197° (aus Benzol).

0,1236 g Subst.: 8,6 ccm feuchten Stickstoff. $t = 17°$, $b = 742$ mm.

Ber. N 7,8 Gef. N 7,8.

Digitized by Google

Metadixylylsulfon.

10 g trockne Sulfosäure und 150 g Metaxylol ergaben 10 g Sulfon. Badtemperatur 180°, Versuchsdauer 12 Stunden. Aus Eisessig langgestreckte, rhombische Prismen, Schmelzpunkt 121°.

0,0557 g Subst.: 0,1435 g CO_2, 0,0321 g H_2O. — 6,874 mg Subst. verbrauchten 3,15 ccm Lauge. Index 0,015656.

Ber.	C 70,1	H 6,6	S 11,7
Gef.	„ 70,1	„ 6,6	„ 11,5.

Nebenprodukte wurden nicht beobachtet. Nach der Friedel-Craftsschen Reaktion ließ sich dieses Sulfon nicht darstellen.

Die *Oxydation des m-Dixylylsulfons* mit Permanganat führte zu einer Tetracarbonsäure, die bei 294° unter Zersetzung schmilzt. Monokline Täfelchen, löslich in Aceton, unlöslich in Wasser, Äther, Chloroform und Benzol.

9,045 mg Subst. verbrauchten 2,81 ccm $^n/_{70}$-Lauge (Index 0,015656).

Ber. S 8,0 Gef. S 7,8.

Der *Tetraäthylester*, durch 16stündiges Kochen mit Alkohol und Schwefelsäure erhalten, bildet aus Eisessig mikroskopische Täfelchen. Schmelzp. 235° unter Zersetzung.

0,1023 g Subst. lieferten nach Kirpal und Bühn 0,1893 g AgJ.

C_2H_5O Ber. 35,6 Gef. 35,5.

Dimesitylsulfon.

Hier bewährte sich besonders die Methode der Kondensation mit Aluminiumchlorid, wogegen die Mesitylensulfosäure bei einem Versuche, sie im Wasserfänger in das Sulfon überzuführen, wegen der erforderlichen hohen Temperatur nicht in gewünschter Weise reagierte. Die Anwendung von Tetrachlorkohlenstoff führte indes auch hier zum Ziele, aber die Ausbeuten waren nicht befriedigend.

Das Rohprodukt wurde aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle bis zum konstanten Schmelzp. 195° umkrystallisiert. Feine, farblose Nadeln. Ausbeute nach Friedel-Crafts 4,5 g aus 10 g Mesitylensulfosäure.

0,2223 g Subst.: 0,1661 g $BaSO_4$ (Gasparini).

Ber. S 10,6 Gef. S 10,3.

Digitized by Google

Di(p-Chlorphenyl)sulfon.

Ließ sich sehr glatt aus Schwefelsäure und Chlorbenzol, sowie aus Chlorbenzolsulfosäure und Benzol gewinnen. Es schmilzt bei 146° und ist sublimierbar. Die Substanz ist schon wiederholt dargestellt worden.

Ditetralylsulfon.

Durch Überleiten von Tetralindampf über auf 220° erhitzte Schwefelsäure. Das verschmierte Reaktionsprodukt wurde durch oftmaliges Umkrystallisieren aus 96-prozentigem Alkohol gereinigt. Farblose Nadeln, Schmelzp. 135°. Die Ausbeute an reinem Sulfon ist gering.

0,2814 g Subst.: 0,1967 g $BaSO_4$ (Gasparini, wie bei allen Sulfonen mit Salpetersäure 1,5).[1])

Dieselbe Substanz wurde durch Kondensation von Tetralin-β-sulfosäurechlorid mit Tetralin durch Aluminiumchlorid erhalten. Das Tetralinsulfochlorid wurde mittels Thionylchlorid dargestellt.

Gemischte Sulfone.

Phenyltolylsulfon.

Die Substanz kann sowohl aus Benzolsulfosäure und Toluol, als auch aus Paratoluolsulfosäure und Benzol dargestellt werden. Badtemperatur 135—140°. Versuchsdauer 8 Stunden. Die Ausbeute ist vorzüglich. Katalysatoren sind ohne Einwirkung. Das Verhalten der Substanz entsprach ganz den Literaturangaben. Schmelzp. 80°.

Zur Spaltung dieses Sulfons wurden 5 g bei diffusem Tageslicht 40 Stunden in einem auf 130° erhitzten Schwefelsäurebad gehalten, während ein durch Kohlendioxyd verdünnter Chlorstrom übergeleitet wurde, pro Sekunde je eine Blase Chlor und 3 Blasen Kohlendioxyd.

In der Vorlage sammelte sich Benzolsulfochlorid, das als Benzolsulfamid isoliert wurde. Der Rückstand im Kolben enthielt im wesentlichen ein chloriertes Phenyltolylsulfon, das aber nicht identisch war mit dem später zu beschreibenden p-Chlor-Tolylsulfon.

---

[1]) Siehe Hans Meyer, Analyse usw. 4. Aufl., 303 (1922).

Digitized by Google

Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol lange, lanzettförmige Nadeln, Schmelzp. 126°.

0,486 g Subst.: 0,262 g AgCl.

Ber. Cl 13,3 Gef. Cl 13,3.

Die Sulfogruppe bleibt also bei der Spaltung mit dem Benzolrest verbunden.

p-Tolyl-m-Xylylsulfon.

Aus m-Xylolsulfosäure und Toluol. Badtemperatur 170 bis 180°. Reaktionsdauer 24 Stunden. Das verschmierte Reaktionsprodukt wurde auf Ton abgepreßt und unter Tierkohlezusatz aus Alkohol umkrystallisiert, bis der Schmelzpunkt bei 121° konstant war. Zentimeterlange, zu Drusen vereinte, dünne Prismen.

0,1256 g Subst.: 0,3192 g CO_2, 0,0709 g H_2O. — 0,148 g Subst.: 0,1302 g $BaSO_4$ (Gasparini, Dauer 16 Stunden).

Ber.	C 69,2	H 6,2	S 12,3
Gef.	„ 69,3	„ 6,3	„ 12,1.

Entgegen den Erfahrungen von Beckurts und Otto konnte dieses Sulfon auch nach der Methode von Friedel und Crafts gewonnen werden.

20 g Toluolsulfochlorid wurden mit 10 g m-Xylol und 22 g Aluminiumchlorid zur Reaktion gebracht. Der mit Salzsäure ausgekochte Rückstand wird aus Alkohol umgeschieden und hierauf energisch mit Wasserdampf behandelt. Der Rückstand wird durch Abkühlen auf — 15° zum Erstarren gebracht, auf Ton abgepreßt und nunmehr leicht durch Umkrystallisieren auf den Schmelzp. 120—121° gebracht. Ausbeute an reinem Sulfon 2,4 g.

Pseudocumylphenylsulfon.

10 g Pseudocumylsulfosäure wurden 4 Stunden bei 150° mit Benzoldampf behandelt. Ausbeute 3 g Sulfon. Aus Alkohol, in dem es in der Hitze leicht löslich ist, schmilzt es bei 160°.

0,1037 g Subst.: 0,2635 g CO_2, 0,058 g H_2O. — 0,1991 g Subst.: 0,179 g $BaSO_4$.

Ber.	C 69,1	H 6,2	S 12,2
Gef.	„ 69,3	„ 6,2	„ 12,4.

Digitized by Google

Pseudocumylparatolylsulfon.

Badtemperatur 155°, Versuchsdauer 3½ Stunden. Von 20 g Sulfosäure wurden 11 g zurückerhalten, 2½ g reines Sulfon isoliert. Schöne Krystalle (aus Alkohol), Schmelzp. 159°.

0,1020 g Subst.: 0,2629 g CO_2, 0,0602 g H_2O. — 3,464 mg Subst. verbrauchten 0,165 ccm Lauge (Log. Ind. 19448).

Ber.	C 70,2	H 6,6	S 11,7
Gef.	„ 70,3	„ 6,6	„ 11,9.

Pseudocumyl-m-Xylylsulfon.

Badtemperatur 175°, Versuchsdauer 3½ Stunden. 10 g Pseudocumolsulfosäure gaben 2 g Sulfon. Schmelzp. 125° (aus Alkohol).

0,104 g Subst.: 0,2709 g CO_2, 0,0651 g H_2O. — 9,608 mg Subst. verbrauchten 4,18 ccm Lauge (Log. Ind. 19468).

Ber.	C 70,8	H 7,0	S 11,1
Gef.	„ 71,1	„ 7,0	„ 10,9.

Mesitylphenylsulfon.

Badtemperatur 160°, Versuchsdauer 15 Stunden. Bemerkenswerterweise hält die Mesitylensulfosäure diese hohe Temperatur zum großen Teil aus. Etwas Mesitylen wurde immerhin zurückgewonnen. Das Sulfon ist leicht löslich in Alkohol und Eisessig. Am besten läßt es sich aus mit 7 Teilen Wasser verdünntem Alkohol umkrystallisieren. Perlmutterglänzende Blättchen, Schmelzp. 116°.

0,1757 g Subst.: 0,1757 g $BaSO_4$.

Ber. S 12,4 Gef. S 12,3.

Mesityltolylsulfon.[1])

Auch hier betrug die Ausbeute noch 20 Proz. Badtemperatur 160 bis 165°, Versuchsdauer 9 Stunden. Das Sulfon wurde aus 75-prozentigem Alkohol gereinigt. Schmelzp. 119°. Schöne Nadeln.

0,2555 g Subst.: 0,2201 g $BaSO_4$ (Gasparini).

Ber. S 11,6 Gef. S 11,8.

Mesityl-m-xylylsulfon.

Badtemperatur 160°, Versuchsdauer 8 Stunden. Die Ausbeute an Sulfon war mangelhaft. Lange, rechteckige Platten, Schmelzp. 149°.

0,2223 g Subst.: 0,1661 g $BaSO_4$.

Ber. S 10,6 Gef. S 10,3.

---

[1]) Auch aus Toluolsulfochlorid und Mesitylen, sowie aus Mesitylensulfochlorid und Toluol mit Aluminiumchlorid in 50—60-prozentiger Ausbeute.

Digitized by Google

Sehr gut waren hier die Resultate nach der Methode von Friedel und Crafts. Das Mesitylensulfochlorid wurde mittels Thionylchlorid dargestellt[1]) und aus Äther umkrystallisiert. Schmelzp. 57°. Die Ausbeute betrug über 60 Proz. an reinem Sulfon.

Mit nahezu gleicher Ausbeute wurde das Sulfon auch aus m-Xylolsulfochlorid und Mesitylen erhalten.

Phenyl-p-chlorphenylsulfon.

Aus Benzolsulfosäure und Chlorbenzol sowie aus p-Chlorbenzolsulfosäure und Benzol. Badtemperatur 160°, Versuchsdauer 20 Stunden. Die Ausbeute ist sehr gut. Schmelzpunkt des Sulfons 91°.

p-Tolyl-p-chlorphenylsulfon.

Aus Toluolsulfosäure und Chlorbenzol, sowie aus Chlorbenzolsulfosäure und Toluol mit sehr guten Ausbeuten. Badtemperatur 160°, Versuchsdauer 20 Stunden.

Das Sulfon bildet rhombische Blättchen vom Schmelzp. 128°.

2,109 mg Subst.: 4,565 mg CO_2, 9,68 mg H_2O. — 0,1024 g Subst.: 0,056 g AgCl (Carius). — 0,1309 g Subst. verbrauchten 6,8 ccm Lauge (Ind. 0,1424).

Ber.	C 58,6	H 4,2	Cl 13,3	S 12,0
Gef.	„ 59,0	„ 5,0	„ 13,5	„ 11,7.

Bei der Spaltung mit verdünntem Chlor (siehe weiter oben) wurde ausschließlich p-Chlorbenzoylchlorid in der Vorlage aufgefunden (identifiziert als p-Chlorbenzolsulfamid). Die Sulfogruppe bleibt also bei der Spaltung am Chlorbenzol haften.

Aus dem Rückstand im Kolben ließ sich ein zweifach chloriertes Phenyltolylsulfon isolieren. Schöne, büschelförmig vereinte Nadeln, Schmelzp. 120—121°.

8,012 mg Subst.: 7,154 mg AgCl.

Ber. Cl 23,6 Gef. Cl 23,0.

β-Naphthyltolylsulfon.

Aus reiner β-Naphthalinsulfosäure. Badtemperatur 150°. Versuchsdauer 12 Stunden. Das harzige Rohprodukt wurde durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol und hierauf Eisessig auf den konstanten Schmelzp. 154° gebracht. Kleine Blättchen.

5,822 mg Subst.: 15,33 mg CO_2, 2,846 mg H_2O. — 5,337 mg Subst. verbrauchten 2,45 ccm Lauge (Ind. 0,01518).

Ber.	C 72,3	H 5,0	S 11,4
Gef.	„ 71,9	„ 5,5	„ 11,2.

Aus Toluolsulfosäure und Naphthalin war das Sulfon nicht zu erhalten.

[1]) Hans Meyer und Schlegl, M. 34, 566 (1913).

Digitized by Google

β-Naphthyl-m-Xylylsulfon.

Aus β-Naphthalinsulfosäure und m-Xylol. Reaktionsdauer 10 Stunden, Badtemperatur 170°. Die Ausbeute war sehr gut. Das Sulfon bildet farblose Blättchen, Schmelzp. 128° (aus Eisessig).

0,165 g Subst.: 0,1283 g $BaSO_4$.

Ber. S 10,8 Gef. S 10,7.

β-Naphthyl-p-Chlorphenylsulfon.

Durch Einwirkenlassen von Chlorbenzol auf β-Naphthalinsulfosäure. Badtemperatur 150°, Versuchsdauer 10 Stunden. Die Ausbeute war so schlecht, daß das Reaktionsprodukt nicht vollkommen gereinigt werden konnte. Es schmolz (aus Alkohol) gegen 136°.

Tetralyltolylsulfon.

Aus Tetralin-β-sulfosäure und Toluol. Versuchsdauer 12 Stunden. Badtemperatur 140—150°. Blättchen aus 75-prozentigem Alkohol, Schmelzpunkt 112°. Die Ausbeute war sehr gut.

0,3398 g Subst.: 0,2727 g $BaSO_4$.

Ber. S 11,2 Gef. S 11,0.

Dasselbe Sulfon wurde auch, aber weniger leicht, aus Tetralinsulfochlorid und Toluol mit Aluminiumchlorid dargestellt. Das *Tetralinsulfochlorid* wurde aus dem Natriumsalz mit Thionylchlorid, viel reiner als nach Schröter mittels Phosphorpentachlorid, erhalten.

Tetralylphenylsulfon

aus der Sulfosäure mit Benzoldampf darzustellen, ist bemerkenswerterweise vorläufig nicht gelungen. Dagegen führte die Methode von Friedel und Crafts zum Ziel. Nadeln vom Schmelzp. 78° (aus Alkohol).

0,3112 g Subst.: 0,2649 g $BaSO_4$.

Ber. S 11,7 Gef. S 11,8.

Tetralyl-m-Xylylsulfon.

Aus Tetralinsulfosäure und Metaxylol bei 160—170°. Schöne Rhomben (aus Alkohol), Schmelzp. 78°.

0,3462 g Subst.: 0,2206 g $BaSO_4$.

Ber. S 10,6 Gef. S 10,5.

Die Methode von Friedel und Crafts führte zum selben Resultat.

Tetralyl-p-Xylylsulfon.

Analog dargestellt. Rhombische Blättchen, Schmelzp. 115° (aus Alkohol).

0,2886 g Subst.: 0,2187 g $BaSO_4$.

Ber. S 10,6 Gef. S 10,4.

Digitized by Google

Tetralylmesitylsulfon.

Nach Friedel und Crafts. Feine Nadeln, Schmelzp. 105° (aus Alkohol).

0,3682 g Subst.: 0,2697 g $BaSO_4$.

Ber. S 10,2 Gef. S 10,1.

Tetralyl-p-Chlorphenylsulfon.

Aus Tetralin-β-sulfosäure und Chlorbenzol bei 160°. Versuchsdauer 16 Stunden. Nach der Behandlung mit Wasserdampf erstarrte das verschmierte Reaktionsprodukt langsam bei Winterkälte. Nach dem Abpressen auf Ton und wiederholtem Umkrystallisieren schmolz das Sulfon konstant bei 136°. Farblose Nadeln.

0,1835 g Subst.: 0,134 g $BaSO_4$.

Ber. S 10,4 Gef. S 10,0.

Auch nach Friedel und Crafts ließ sich, aber mit größerer Mühe, dieses Sulfon gewinnen.

Sehr interessant gestalteten sich einige Versuche mit Sulfosäuren, die bei der zur Reaktion notwendigen Temperatur verändert werden, ehe die normale Sulfonbildung eintritt.

α-Naphthalinsulfosäure z. B. spaltet beim Behandeln mit Toluoldampf Naphthalin ab (schon bei 130°) und als Reaktionsprodukt wird Toluolsulfosäure und Ditolylsulfon, analog mit Benzol Benzolsulfosäure erhalten.

α-Naphthyltolylsulfon

ist aber nach Friedel und Crafts erhältlich. Es bildet harte, glasglänzende Blättchen, Schmelzp. 122° (aus Eisessig).

0,1431 g Subst.: 0,0964 g $BaSO_4$.

Ber. S 11,4 Gef. S 11,6.

α-Naphthyl-m-Xylylsulfon,

ebenso bereitet, bildet kleine, weiße Blättchen, Schmelzp. 119° (aus Eisessig).

0,1596 g Subst.: 0,122 g $BaSO_4$.

Ber. S 10,8 Gef. S 10,5.

Ebenso wie die α-Naphthalinsulfosäure verhält sich die *p-Dichlorbenzolsulfosäure.* Mit Toluoldampf bei 150° wird Ditolylsulfon, mit m-Xyloldampf bei 160° Dixylylsulfon neben Dichlorbenzol erhalten.

p-(Dichlorphenyl)-p-Tolylsulfon

nach der Methode von Friedel und Crafts. Blättchen vom Schmelzpunkt 139° (aus Benzol).

0,075 g Subst.: 0,0695 g AgCl (Piria und Schiff).

Ber. Cl 22,6 Gef. Cl 22,7.

Digitized by Google

p-Dichlorphenyl-m-Xylylsulfon,

aus 10 g Dichlorbenzoylchlorid wurden 4 g reines Sulfon erhalten. Feine farblose Nadeln, Schmelzp. 135° (aus Eisessig).

0,0675 g Subst.: 0,065 g AgCl (Piria und Schiff).

Ber. Cl 23,6 Gef. Cl 23,8.

Komplizierter ist das Verhalten der *Orthochlorparatoluolsulfosäure.* Wird diese auf Temperaturen über 110° erhitzt, so zerfällt sie unter Abspaltung von Salzsäure. Dabei werden reichliche Mengen von Toluolsulfosäure gebildet. Infolgedessen wird z. B. bei der Einwirkung von m-Xyloldämpfen bei 160° in ziemlich beträchtlichem Ausmaße Tolylxylylsulfon gebildet. (Schmelzp. 121°, ebenso Mischungsschmelzpunkt. S ber. 12,3, gef. 11,9. Beilsteinsche Probe negativ.) Ähnlich entsteht mit Toluoldämpfen Ditolylsulfon (Mischungsschmelzpunkt).

Auch die im allgemeinen geringe Beständigkeit der *Phenolsulfosäuren*[1]) kann zu Komplikationen führen, wie an einigen Beispielen erläutert werden soll.

Einwirkung von Toluoldampf auf p-Phenolsulfosäure.

Badtemperatur 150—160°, Versuchsdauer 20 Stunden. Das Reaktionsprodukt krystallisierte nach der Wasserdampfbehandlung teilweise aus. Durch siedendes Wasser konnte ein löslicher Anteil extrahiert werden, während ein dunkelrotes Harz zurückblieb. Beim Erkalten der wäßrigen Lösung schieden sich große, zu Büscheln vereinigte Nadeln aus, die durch Umkrystallisieren aus Alkohol und Wasser auf den konstanten Schmelzp. 239° gebracht wurden. Die Substanz erwies sich als *p-Dioxydiphenylsulfon.* Der mittels Dimethylsulfat gewonnene *Dimethyläther* war identisch mit Anisylsulfon (siehe weiter oben), was durch den Schmelzp. 127°, Mischungsschmelzpunkt und Methoxylbestimmung sichergestellt wurde.

0,3416 g Subst.: 0,5719 g AgJ (Kirpal und Bühn).

CH_3O Ber. 22,3 Gef. 22,2.

Das *Benzoylderivat* durch Kochen mit Benzoylchlorid, sowie nach Schotten-Baumann erhalten, schmolz bei 243° (aus Benzol).

---

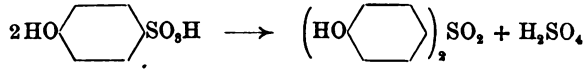
[1]) An diesen Versuchen beteiligte sich Herr Dr. Leopold Steinmetzer.

Digitized by Google

Das nach Abtrennen des Dioxydiphenylsulfons zurückbleibende Harz wurde mit Kalilauge erschöpft. Der unlösliche Rückstand war gelb und krystallinisch. Durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle erreichte er den Schmelzp. 158°. Mischungsschmelzpunkt und Analyse (C 67,7 H 5,9 S 13,3) ließen die Substanz als *p-Ditolylsulfon* erkennen.

Die alkalilöslichen Harze, die nebenher entstanden waren, zeigten den Charakter der nach dem D.R.P. 260379 (1921) durch Erhitzen von Phenolsulfosäuren unter Druck gewonnenen anhydridartigen Kondensationsprodukte, die in der Gerberei Anwendung finden.

Die Einwirkung von Toluoldämpfen führt also im wesentlichen dazu, daß die Phenolsulfosäure nach dem Schema:



in Dioxyphenylsulfon und Schwefelsäure zerfällt; letztere reagiert mit dem Toluol unter Sulfonbildung.

Läßt man Benzol oder m-Xylol auf p-Phenolsulfosäure einwirken, so entsteht auch Dioxydiphenylsulfon, während die Bildung des zweiten Sulfons, infolge stärkerer Verharzung, zurücktritt.

o-Phenolsulfosäure wird unter den Versuchsbedingungen umgelagert und liefert dieselben Resultate wie die p-Säure.

Unterwirft man dagegen *1,2,4-Phenoldisulfosäure* der Einwirkung von Toluoldampf, so erhält man nach 22 Stunden bei 150° fast nur p-Ditolylsulfon, analog mit m-Xylol Dixylylsulfon. Die Abspaltung der ersten Sulfogruppe geht also viel rascher vor sich, als die der zweiten.

Stabiler als die Phenolsulfosäuren erwies sich die *p-Kresolsulfosäure.*

p-Kresylphenylsulfon.

Mit Benzoldämpfen bei 140°, neben alkalilöslichen Harzen. Mikroskopische Blättchen, Schmelzp. 195° (unter Zersetzung). Aus Wasser. Die wäßrige Lösung gibt mit Eisenchlorid eine Violettfärbung, die auch beim Erwärmen und Ansäuern nicht verschwindet.

Digitized by Google

0,20103 g Subst.: 0,4621 g CO_2, 0,1775 g H_2O. — 5,646 mg Subst. verbrauchten 2,815 ccm $^n/_{70}$-Lauge.

Ber.	C 62,9	H 4,8	S 12,9
Gef.	„ 62,6	„ 4,9	„ 12,5.

p-Kresyltolylsulfon.

Das Einwirkungsprodukt von Toluoldampf bei 150° auf p-Kresolsulfosäure wird mit kalter Lauge gewaschen, bis es fast farblos geworden ist und dann wiederholt aus 50-prozentigem, schließlich aus 90-prozentigem Alkohol umkrystallisiert. Quadratische Plättchen, Schmelzp. 58°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig, schwer in Wasser und Kalilauge. Die Ausbeute ist infolge der starken Verharzung gering.

10,640 mg Subst. verbrauchten 4,5 ccm $^n/_{70}$-Lauge (Index 15655).

Ber. S 12,2 Gef. S 11,9.

2-Tetralol-3-Phenylsulfon.

Tetralolsulfosäure wurde bei 110—120° mit Benzoldampf behandelt. Reaktionsdauer 12 Stunden. Erhitzt man über 125°, so verharzt die Sulfosäure. Nach dem Behandeln mit Wasserdampf wird das Reaktionsprodukt wiederholt aus Eisessig umkrystallisiert. Weiße Blättchen, Schmelzp. 197°. Die Ausbeute ist mäßig.

0,1433 g Subst.: 0,1197 g $BaSO_4$.

Ber. S 11,1 Gef. S 11,4.

Tetralolmethyläthersulfosäure ließ sich dagegen nicht in ein Sulfon verwandeln. Der Schmelzpunkt der Säure wurde, entgegen der Literaturangabe (107°) bei 165° gefunden.

2,0434 g Subst. verloren im Dampftrockenschrank 0,2676 g Wasser.

2 Mol. Wasser Ber. 13,0 Gef. 12,8.

Die Säure krystallisiert also mit 2 Mol. Wasser.

Von der trocknen Säure wurde noch nach Kirpal und Bühn eine Methoxylbestimmung gemacht.

0,830 g Subst.: 0,0801 g AgJ.

CH_3O Ber. 12,8 Gef. 12,8.

Schließlich sei noch eines Versuchs gedacht, *Hexahydrotoluol* als schwefelsäurebeständiges Vehikel, so wie den Tetrachlorkohlenstoff, zu verwenden.

Es zeigte sich dabei, daß der Kohlenwasserstoff schon bei Wasserbadtemperatur von 96prozentiger Schwefelsäure dehydriert und in p-Toluolsulfosäure verwandelt wird.

Digitized by Google

Das kinetische Verhalten der Mischungen isomerer Nitrophenole bei der Reduktion mit Zinnchlorür;

von *Alfons Klemenc.*

(Nach Versuchen von *A. Klein.*)

(Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.)

[Eingelaufen am 14. Mai 1923.]

Die Bestimmung des relativen Verhältnisses der Isomeren bei einer Substitution in den Benzolkern hat nicht nur ein erhebliches theoretisches Interesse, sondern bei vielen Fragen, die zur Aufklärung der Konstitution eines bestimmten organischen Stoffes notwendig sind, kann oft nur das Studium des physikalisch-chemischen Verhaltens desselben eindeutige Aufklärung geben.

Wegen der relativ leichten Herstellung von Nitroderivaten der Stoffe in der aromatischen Reihe ist es von Interesse nachzusehen, ob die Messung der Reaktionsgeschwindigkeit einmal bei Mischungen von Isomeren uns gestattet, das relative Verhältnis der vorhandenen Isomeren herauszubekommen und zweitens inwieweit hier Gesetzmäßigkeiten vorhanden sind, die auf die Stellung der Nitrogruppe schließen lassen. Der ersten Frage sind die vorliegenden Zeilen gewidmet.

Zu der letzten Frage hat H. Goldschmidt[1]) mit einer Reihe von Schülern schon viele experimentelle Ergebnisse erbracht. Als Reduktionsmittel werden die Halogenüre von Zinn in saurer Lösung und alkalische Zinnoxydullösungen verwendet. Wenn auch das experimentelle Material hier doch noch zu gering ist, um die eventuellen Gesetzmäßigkeiten der Reduktionsgeschwindigkeit der Nitrogruppe von ihrer Stellung gegenüber den anderen Substituenten herauszulesen, geben die Messungen bereits für die Lösung der anderen Frage eine feste Unterlage.

Die Messungen zeigen nämlich, daß bei der Reduktion isomerer Nitrokörper ein zuweilen bedeutender Unterschied in der Geschwindigkeitskonstante vorliegt. Wo der Unter-

[1]) Z. Phys. Ch. 48, 435 (1904); 56, 1 (1906); Z. El. Ch. 9, 725 (1909).

Digitized by Google

schied zwischen zwei Isomeren zu klein ist, ließe eine Änderung des Reduktionsmittels den Unterschied vergrößern und man kann das ganz besonders gut an dem Verhalten des Meta- und Paranitrophenols in saurer und alkalischer Lösung sehen. Es war im vorhinein also möglich, bei dem genügenden Unterschied in den Konstanten der Reduktionsgeschwindigkeit isomerer Nitrokörper in Mischungen die Zusammensetzung derselben durch Messung der Reaktionsgeschwindigkeit zu bestimmen.

Das kinetische Verhalten isomerer Stoffe ist bis jetzt wohl nur einmal und zwar von van't Hoff[1]) an den isomeren Dibrombernsteinsäuren untersucht. Er findet, daß bei den Mischungen ganz entsprechend der Theorie keine Konstante sich ergibt, woraus man schließen kann, daß die Reaktion der beiden isomeren Stoffe unabhängig voneinander abläuft.

Es war also auch in dieser Richtung, wenn auch nur in einem Falle bereits die weitere notwendige Grundlage abzusehen, womit die beabsichtigte Messung erfolgversprechend war.

Wir nehmen an, die Reaktion verläuft bimolekular. Bezeichnet man mit N_1, N_2 die Konzentration der zwei isomeren Nitrokörper, G die gemessene Konzentration der Mischung beider, R die Konzentration des Reduktionsmittels, so besteht die Aufgabe, aus der Kenntnis der Differentialgleichung

$$-\frac{d(N_1+N_2)}{dt} = k_1 N_1 R + k_2 N_2 R \qquad (1)$$

und der Gleichung

$$N_1 + N_2 = G$$

bei bekannten k_1 und k_2 (Konstanten der Reduktionsgeschwindigkeit für die reinen Isomeren N_1 und N_2) N_1 und N_2 auszurechnen. In den zur Lösung dieser Beziehungen führenden Gleichungen lautet eine

$$x_1 = N_1 - N_2\left(\frac{N_2 - x_2}{N_2}\right)^{\frac{k_1}{k_2}} \qquad (2)$$

wobei $x_1 + x_2 = z$, die Gesamtabnahme der isomeren Mischung in einem bestimmten Zeitpunkt, bekannt ist. Man sieht aus dieser Gleichung ohne weiteres, daß bei großem Unterschied der beiden Reduktionsgeschwindigkeitskonstanten sich ein großes k_1/k_2 ergeben wird, daß also schon nach kurzer Zeit das zweite

[1]) Etudes (1884), S. 96.

Digitized by Google

Glied praktisch verschwinden wird und die Abnahme im anfänglichen Zeitabschnitt lediglich nur durch das Isomere N_1 bestimmt ist, wodurch natürlich eine direkte Bestimmung der beiden Isomeren in der Mischung gegeben ist. Ist k_1/k_2 nicht sehr groß, so ist die Bestimmung von N_1 und N_2 noch möglich, der Weg aber dazu nicht so einfach. Ist N_2 klein gegenüber N_1, so verlangt dieser Umstand auch besondere Berücksichtigung.

Die Reduktion mit Zinnchlorür in saurer Lösung.

Es wurden zuerst die Versuche von Goldschmidt[1]) über die Reduktion von Ortho- und Metanitrophenol mit Zinnchlorür unter ganz gleichen Bedingungen wiederholt und volle Übereinstimmung mit den angegebenen Werten gefunden.

Wir führen einige Beispiele an. Es bedeutet Mole/Liter a = Konzentration des Nitrokörpers, b = Konzentration des Zinnchlorürs, c = die Salz-Säurekonzentration und unter t stehen die Zeiten in Stunden. Die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten erfolgte nach der Gleichung zweiter Ordnung, wie das von den genannten Autoren festgestellt worden ist.

I. *o*-Nitrophenol

$a = 0{,}005328$, $b = 0{,}03743$, $c = 1{,}1649$

t	$b - x$	k
22,3	0,03324	1,00
43,9	3099	0,90
93	2579	1,19
98	2536	1,24
116	2465	1,22
139	2341	1,39
163	2268	1,52
	Mittel	1,27

II. *o*-Nitrophenol

$a = 0{,}004634$, $b = 0{,}01424$, $c = 1{,}432$

t	$b - x$	k
22,3	0,01177	1,39
47,6	993	1,33
69,3	850	1,43
312	453	1,03
	Mittel	1,29

Andere Versuchsreihen gaben:

a	b	c	k
0,004634	0,01424	1,482	1,29
0,004389	0,01700	1,194	1,23
0,005313	0,01690	1,224	1,19

H. Goldschmidt und Sunde geben den Wert $k = 1{,}26$ an.

[1]) A. a. O.

Digitized by Google

III. *m*-Nitrophenol
$a = 0{,}006628$, $b = 0{,}02050$, $c = 1{,}134$

t	$b - x$	k
16,67	0,01734	1,48
24,4	1626	1,47
43,0	1397	1,47
63,8	1192	1,52
71,4	1137	1,52
89	1024	1,43
	Mittel	1,48

(Goldschmidt u. Sunde: $k = 1{,}42$)

IV. *p*-Nitrophenol
$a = 0{,}007078$, $b = 0{,}03743$, $c = 1{,}22$

t	$b - x$	k
25,7	0,03517	0,316
56	3266	0,326
98	3000	0,324
138	2792	0,331
	Mittel	0,324

V. *p*-Nitrophenol
$a = 0{,}005662$, $b = 0{,}01992$, $c = 1{,}967$

t	$b - x$	k
31	0,01804	0,307
61	1656	0,322
115	1483	0,328
	Mittel	0,319

VI. *p*-Nitrophenol
$a = 0{,}007078$, $b = 0{,}02050$, $c = 1{,}175$

t	$b - x$	k
18,9	0,01924	0,40
42,7	1795	0,39
65,4	1666	0,42
91	1551	0,43
	Mittel	0,41

Gesamtmittel $k = 0{,}35$

Die Reduktionsgeschwindigkeit des Paranitrophenols mit Zinnchlorür ist bisher nicht gemessen, sondern nur von Goldschmidt und Sunde[1]) aus der Konstanten der Reaktionsgeschwindigkeit durch Zinnbromür für Zinnchlorür berechnet worden. Wir haben durch direkte Messung den Wert $k = 0{,}35$ gefunden, in ziemlich guter Übereinstimmung mit der Berechnung genannter Autoren, die $k = 0{,}133$ angeben.

Die Messung der Reaktionsgeschwindigkeit an Mischungen der isomeren Nitrophenole durch Stannochlorid.

Es wurden zwei Mischungsreihen Ortho- mit Para- und Meta- mit Para-Nitrophenol untersucht. Die dritte mögliche Mischung Ortho- mit Meta-Nitrophenol wurde nicht untersucht, da in den Reduktionsgeschwindigkeitskonstanten ein zu kleiner Unterschied besteht.

Durch Zusammenbringen von abgemessenen Volumina der Lösungen bekannten Gehaltes an Nitrophenol wurden die

[1]) Z. Phys. Ch. **56**, 1, (1906).

Digitized by Google

Mischungen hergestellt und diese nun ganz genau wie bei den einzelnen Nitrophenolen in ihrem Reaktionsablauf untersucht. Es bedeutet in diesem Abschnitt: a Mole Nitrophenol als Summe von Ortho- und Para- bzw. Meta- und Paranitrophenol, b und c haben gleiche Bedeutung wie im vorhergegangenen Abschnitt.

a) Mischungen von Ortho- und Para-Nitrophenol.

I. $a = 0{,}005313$ (18,2 % Ortho, 81,8 % Para)
$b = 0{,}01996$, $c = 1{,}957$

t	$b - x$	k
48,5	0,01636	0,45
70,5	1499	0,47
94,5	1344	0,52
119,5	1204	0,58
144,7	1108	0,60
	Mittel	0,52

II. $a = 0{,}004962$ (43 % Ortho, 57 % Para)
$b = 0{,}01996$, $c = 1{,}97$

t	$b - x$	k
48	0,01548	0,65
71	1394	0,67
94,9	1233	0,75
119,8	1091	0,84
	Mittel	0,73

III. $a = 0{,}004613$ (69,3 % Ortho, 30,7 % Para)

t	$b - x$	k
47,5	0,01492	0,82
71,7	1319	0,88
95,3	1179	0,95
119,2	1072	1,00
143,9	1005	0,98
	Mittel	0,92

IV. $a = 0{,}005678$ (75 % Ortho, 25 % Para)

t	$b - x$	k
46,8	0,01485	0,95
72,2	1332	0,91
95,7	1210	0,90
120,7	1093	0,95
146,2	1003	0,93
	Mittel	0,93

b) Mischungen von Meta- und Para-Nitrophenol.

I. $a = 0{,}006717$ (79,0 % Meta, 21,0 % Para)
$b = 0{,}02050$, $c = 1{,}174$

t	$b - x$	k
17	0,01752	1,31
40,4	1469	1,26
89,1	1085	1,27
138,2	0825	1,38
161	726	1,35
	Mittel	1,31

II. $a = 0{,}006806$ (58,4 % Meta, 41,6 % Para)
$b = 0{,}02050$, $c = 1{,}13$

t	$b - x$	k
17,6	0,01781	1,12
41	1519	1,11
64,5	1321	1,12
89,7	1143	1,15
	Mittel	1,12

Digitized by Google

III. $a = 0{,}006898$ (34,4 % Meta, 61,6 % Para)
$b = 0{,}006898$, $c = 1{,}17$

t	$b - x$	k
18	0,006093	0,98
41,3	5350	0,87
90,2	4215	0,90
178	3050	0,90
210	2779	0,90
	Mittel	0,91

IV. $a = 0{,}006988$ (19,0 % Meta, 81,0 % Para)
$b = 0{,}002050$, $c = 1{,}17$

t	$b - x$	k
18,5	0,01853	0,67
42,2	1660	0,66
65,1	1507	0,68
90,6	1365	0,67
138,6	1135	0,70
148,8	0946	0,75

Aus den mitgeteilten Zahlen ist die merkwürdige Tatsache festzustellen, daß in den angegebenen Mischungen der Nitrophenole die Reaktion nicht unabhängig von den anderen anwesenden Isomeren verläuft, sondern daß hier eine gegenseitige Beeinflussung im Reduktionsablauf vorliegen muß. *Es verhält sich die Mischung der Isomeren so, als ob es sich um einen einzigen reduzierbaren Stoff von der Gesamtkonzentration der Summe der beiden Nitrophenole handelte,* wenn die gemessene Konstante der Reduktionsgeschwindigkeit der Mischung betrachtet wird.

Die Messung der Reduktionsgeschwindigkeit wird also in dieser Weise hier das Vorliegen einer Mischung der Isomeren *nicht* anzeigen.

Genügt schon die Berechnung der Konstanten, um uns über den merkwürdigen Sachverhalt zu orientieren, so wurde noch die Rechnung in anderer Weise durchgeführt.

Als Grundlage diene das letzte Beispiel IV. Das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten k_1/k_2 ist gleich 4,05, mit Hilfe der Gleichung (2) läßt sich nun aus der Kenntnis von $N_1 = 0{,}001326$, $N_2 = 0{,}005662$ und $Z = x_1 + x_2$, x_1 und x_2 berechnen. Setzt man x_2 in die integrierte Gleichung

$$\frac{dx_2}{dt} = k_2(N_2 - x_2)(R - x_2)$$

ein, so müßte, wenn die beiden Reaktionen unabhängig voneinander ablaufen, $k_2 = 0{,}35$, als Konstante sich ergeben. Man findet aber für k_2 der Reihe nach die Werte

Zeit	18,5	42,2	65,1	90,6	138,6
k_2	1,5	1,2	1,8	4,7	4,2

Digitized by Google

durch welche die Tatsache noch besonders anschaulich gemacht wird und die Ungültigkeit der Gleichung (1) im besprochenen Falle erwiesen ist.

Es ist damit der Weg zur Bestimmung der Konzentration isomerer Nitrophenole auf diesem Wege direkt nicht möglich. Man wird auf andere Reduktionsmittel hingewiesen und diesbezügliche Versuche haben Erfolg gehabt.

(Geschlossen am 15. September 1923.)

Digitized by Google

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Digitized by Google